

# 博士論文

温度および酸素濃度がベンゼン熱分解と  
PAH 生成に及ぼす影響

*Influence of temperature and oxygen concentration  
on benzene pyrolysis and PAH formation*

2020 年 3 月

柏 昂希

*Influence of temperature and oxygen concentration  
on benzene pyrolysis and PAH formation*

*Koki Kashiwa*

March, 2020

Tokyo Denki University, Japan

## 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 粒子状物質(PM)と Soot .....	1
1.1.2 PM の人体への侵入経路.....	3
1.1.3 環境基準.....	5
1.1.4 PM の人体への影響.....	6
1.2 燃料の熱分解と Soot 生成の概要.....	6
1.3 Soot 生成に関する研究 .....	8
1.3.1 炭化水素燃料の熱分解から Soot 生成までの過程.....	8
1.3.2 ディーゼル機関の筒内における Soot 生成に関する研究.....	9
1.3.3 ディーゼル噴霧火炎内の Soot 生成に関する研究 .....	11
1.3.4 Soot 生成の基礎研究 .....	18
1.4 PAH 生成機構 .....	20
1.4.1 燃焼場における PAH と Soot 生成過程.....	20
1.4.2 予混合火炎と拡散火炎の熱分解の相違.....	21
(1) 予混合火炎における燃料の熱分解.....	21
(2) 拡散火炎における燃料の熱分解 .....	22
1.4.3 火炎における鎖状炭化水素の熱分解 .....	22
(1) メタンの熱分解 .....	22
(2) プロパンの熱分解.....	25
(3) アセチレンの熱分解とベンゼン環の形成 .....	27
1.4.4 燃料種による熱分解の相違.....	29
(1) 鎖状炭化水素と芳香族炭化水素の熱分解の相違.....	29
(2) 鎖状炭化水素と芳香族炭化水素を含む燃料の熱分解後の生成物.....	30
1.4.5 単環芳香族炭化水素および PAH の生成 .....	32
(1) 単環芳香族炭化水素の生成経路 .....	33
(2) 多環芳香族炭化水素の生成経路 .....	35

(3) 5員環が関与するメカニズム .....	36
(4) PACメカニズム .....	37
1.5 PAH生成に関する研究.....	38
1.5.1 拡散火炎を用いたPAH生成に関する研究.....	38
1.5.2 衝撃波管を用いたPAH生成に関する研究.....	41
1.5.3 反応流動管を用いたPAH生成に関する研究 .....	41
1.6 PAHおよびSootの基礎研究の進展と現状の問題点 .....	43
1.7 PAHおよびSootの研究手法.....	45
1.8 研究目的.....	47
1.9 本論文の構成.....	48
参考文献.....	51
第2章 実験および数値解析手法.....	60
2.1 反応流動管実験装置.....	60
2.1.1 反応流動管実験装置の概要 .....	60
2.1.2 当量比および希釈率 .....	61
(1) 当量比 .....	62
(2) 希釈率 .....	62
2.1.3 反応流動管内の流れ .....	63
2.2 反応流動管内の温度分布.....	64
2.3 ガスサンプリングおよびガス分析.....	65
2.3.1 ガスサンプリング.....	65
2.3.2 ガス分析.....	67
2.4 PMサンプリングおよびPM計測.....	71
2.4.1 PMサンプリング .....	71
2.4.2 PMの加熱処理と計測 .....	72
2.5 滞留時間の制御手法.....	73
2.6 反応管に沿った反応の概要 .....	75



2.6.1	酸素付加条件における反応の概要 .....	75
2.6.2	無酸素条件における反応の概要 .....	76
2.6.3	加熱炉の長さが反応に及ぼす影響 .....	77
2.7	PAH の解析ソフトウェア概要 .....	78
2.7.1	数値計算の概要 .....	78
2.7.2	数値計算フロー .....	81
2.7.3	化学反応モデル .....	84
2.8	反応流動管のモデル化 .....	85
2.8.1	Plug Flow Reactor モデル .....	85
2.8.2	断熱かつ等圧条件での反応による温度変化.....	86
2.8.3	反応流動管の温度モデル .....	88
2.8.4	滞留時間の算出 .....	90
2.9	第 2 章のまとめ .....	91
	参考文献.....	92
第 3 章	希釈率や滞留時間と反応の進行 .....	94
3.1	第 3 章の目的.....	94
3.2	当量比と滞留時間.....	94
3.2.1	ベンゼンの質量濃度に対する滞留時間の影響 .....	94
3.2.2	拡散火炎内の混合気の滞留時間 .....	95
3.2.3	当量比と希釈率が反応の進行に及ぼす影響.....	96
3.2.4	実験結果と数値計算結果の比較.....	97
3.2.5	反応流動管を用いた既往の研究との比較 .....	98
3.3	反応進行の推定 .....	99
3.3.1	反応モデル .....	99
3.3.2	反応モデルによる反応進行の推定 .....	100
3.3.3	本研究における滞留時間の取り扱い .....	102
3.4	第 3 章のまとめ .....	103

参考文献.....	104
第 4 章 ベンゼンの熱分解および PM 生成に及ぼす温度および酸素の影響 .....	105
4.1 第 4 章の目的.....	105
4.2 ベンゼン熱分解に及ぼす温度および酸素濃度の影響 .....	105
4.2.1 無酸素条件で生成される PM の質量濃度に及ぼす温度の影響.....	105
4.2.2 酸素付加条件で生成される PM の質量濃度に及ぼす温度の影響 .....	107
(1) $\phi=6.2$ 条件での PM の質量濃度 .....	107
(2) $\phi=2.8$ 条件での PM の質量濃度 .....	109
4.3 PM 生成に及ぼす温度および酸素の影響.....	111
4.3.1 Wet PM の質量濃度に及ぼす温度の影響 .....	111
4.3.2 Dry 120 °C PM の質量濃度に及ぼす温度の影響.....	112
4.3.3 Dry 240 °C PM の質量濃度に及ぼす温度の影響.....	113
(1) 温度領域 (A) での PM の質量濃度.....	115
(2) 温度領域 (B) での PM の質量濃度.....	115
(3) 温度領域 (C) での PM の質量濃度.....	115
(4) PM の質量濃度の谷.....	116
4.4 温度および酸素濃度と残存するベンゼンの関係 .....	116
4.5 ベンゼンから Dry 240 °C PM への炭素の変換率 .....	118
4.5.1 PM への炭素の変換率 .....	118
4.5.2 無酸素条件での PM への変換率.....	119
4.5.3 酸素付加条件での PM への変換率 .....	120
(1) $\phi=6.2$ 条件での PM への変換率 .....	120
(2) $\phi=2.8$ 条件での PM への変換率 .....	120
(3) $\phi=1.8$ 条件での PM への変換率 .....	120
4.5.4 PM へ変換されなかった炭素の消費経路.....	121
4.6 第 4 章のまとめ .....	122
参考文献.....	123

第5章	ベンゼンの熱分解と PAH の生成.....	124
5.1	第5章の目的.....	124
5.2	ベンゼン-窒素混合気の熱分解後の生成物.....	125
5.2.1	ベンゼンから生じる生成物の GC-FID クロマトグラム.....	125
5.2.2	無酸素条件で生成される PAH の質量濃度に及ぼす温度の影響.....	127
(1)	ベンゼンの質量濃度.....	127
(2)	ビフェニルの質量濃度.....	127
(3)	温度領域 (A) および (B) での反応経路.....	128
(4)	温度領域 (C) での反応経路.....	128
5.2.3	無酸素条件で生成される PAH の質量濃度と PM の質量濃度の関係.....	129
5.3	ベンゼン-酸素-窒素混合気の熱分解後の生成物.....	130
5.3.1	酸化反応の影響を受けた生成物の GC-FID クロマトグラム.....	130
5.3.2	酸素付加条件で生成される PAH の質量濃度に及ぼす温度の影響.....	131
(1)	$\phi=6.2$ 条件での PAH の挙動.....	132
(2)	$\phi=2.8$ 条件での PAH の挙動.....	133
(3)	ビフェニルとナフタレンの挙動.....	134
5.3.3	酸素付加条件で生成される PAH の質量濃度と PM の質量濃度の関係....	135
5.4	計測した PAH の環数と火炎内の PAH の関係.....	136
5.4.1	ディーゼル噴霧火炎内の PAH との比較.....	136
5.4.2	拡散火炎内の PAH との比較.....	137
5.5	炭化水素の総質量濃度.....	138
5.5.1	総質量濃度と PAH 総質量濃度および環数別の PAH 質量濃度.....	138
5.5.2	炭化水素の総質量濃度に及ぼす温度および酸素濃度の影響.....	140
(1)	無酸素条件での PAH の挙動.....	141
(2)	酸素付加条件での PAH の挙動.....	141
5.5.3	炭化水素の総質量濃度と PM 質量濃度の谷の関係.....	142
5.5.4	ベンゼンから PAH への炭素の変換率.....	144

(1) 変換率と残存 PAH .....	144
(2) 無酸素条件での PAH への変換率.....	145
(3) 酸素付加条件での PAH への変換率 (その 1: 概要) .....	146
(4) 酸素付加条件での PAH への変換率 (その 2: 酸素濃度の影響) .....	147
(5) 酸素付加条件での PAH への変換率 (その 3: 濃度の谷) .....	147
5.6 CHEMKIN を用いたベンゼンの熱分解および PAH 生成の数値計算.....	148
5.6.1 計算条件.....	148
5.6.2 PAH 生成計算に及ぼす数値計算モデルの検討.....	149
(1) 計算結果.....	149
(2) 素反応式.....	150
(3) 反応モデルの選択.....	152
5.6.3 実験結果と数値計算結果の比較.....	153
5.6.4 PAH 生成に及ぼす滞留時間の影響.....	155
(1) 無酸素条件での反応の推移.....	155
(2) 酸素付加条件での反応の推移.....	158
(3) 滞留時間.....	160
5.7 第 5 章のまとめ .....	160
参考文献.....	161
第 6 章 PAH 生成経路の温度および酸素付加による変化.....	165
6.1 第 6 章の目的.....	165
6.2 反応経路の推定方法.....	165
6.2.1 PAH の反応量と残存する PAH の濃度の関係.....	165
6.2.2 反応計算.....	168
6.2.3 生成率.....	173
(1) 反応式 .....	173
(2) 生成率と生成量 .....	174
6.3 ベンゼン-窒素混合気の熱分解に伴う PAH の生成経路 .....	176

6.3.1	無酸素条件における反応経過時間と PAH の生成率.....	176
(1)	ベンゼンの熱分解.....	178
(2)	PAH の生成.....	178
(3)	反応の初期段階と後期段階.....	179
(4)	ビフェニルとナフタレンの生成量.....	180
6.3.2	無酸素条件における PAH の生成経路.....	182
(1)	ベンゼンの熱分解経路および PAH の生成経路.....	182
(2)	PAH 生成の主要な反応経路.....	184
(3)	初期段階での PAH 生成経路.....	185
(4)	後期段階での PAH 生成経路.....	185
(5)	PAH の多環化.....	186
(6)	無酸素条件でのビフェニルとナフタレンの生成経路.....	186
(7)	反応量による PAH 生成経路の推定.....	187
6.4	ベンゼン-酸素-窒素混合気の熱分解に伴う PAH の生成経路.....	188
6.4.1	酸素付加条件における反応経過時間と PAH の生成率.....	188
(1)	ベンゼンの熱分解および酸化.....	188
(2)	反応温度および経過時間と PAH の生成.....	189
(3)	初期と後期での反応の相違.....	191
(4)	ビフェニルとナフタレンの生成量.....	191
6.4.2	酸素付加条件における PAH の生成経路.....	192
(1)	ベンゼンの熱分解経路および PAH の生成経路.....	192
(2)	酸素付加により現れた新たな経路.....	194
(3)	低温条件における PAH の主要な生成経路.....	195
(4)	低温条件におけるピレンの生成経路.....	197
(5)	高温条件における PAH の主要な生成経路.....	198
(6)	酸素付加条件でのビフェニルとナフタレンの生成経路.....	200
(7)	反応量による PAH 生成経路の推定.....	200
6.5	PAH の多環化の経路.....	201

(1) PAH の多環化の 3 経路 .....	201
(2) 無酸素条件での多環化経路.....	201
(3) 酸素付加条件での多環化経路.....	202
6.6 第 6 章のまとめ .....	204
参考文献.....	205
第 7 章 総括.....	208
7.1 本研究の意義.....	208
7.2 結論.....	209
7.2.1 滞留時間と反応の進行.....	209
7.2.2 ベンゼンの熱分解および PM 生成に及ぼす温度および酸素の影響.....	210
7.2.3 ベンゼンの熱分解に伴う PAH 生成に及ぼす温度および酸素の影響.....	211
7.2.4 PAH 生成経路の温度および酸素付加による変化 .....	213
7.2.5 PAH の多環化経路と Soot 生成 .....	214
7.3 今後の課題 .....	215
謝辞 .....	217
公表論文 .....	218

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 粒子状物質(PM)と Soot

大気中を漂う粒子は粒子状物質(Particulate Matter: PM)と呼ばれ、大きさや発生源、構成する成分が異なる様々な粒子の混合物である。図 1.1 に示すように、大気中の粒子は生成過程によって一次粒子と二次粒子に分類される。一次粒子は発生源から排出された時点で既に粒子としての性状を持つものであり、二次粒子は自然発生源および人為発生源から排出された時点でガス状であった物質が、大気中で凝縮や化学反応によって粒子化したものである。自然界の発生源からの PM は土壌由来の物質や海塩粒子などは元々自然界に存在していた物質から生成された微粒子であるため、ヒトの健康に有害な物質は少ないとされている。一方、人為的な発生源から排出される PM には元素状の炭素や金属成分、硫酸塩、硝酸塩などが含まれていて、人体への有害性が問題視されている。

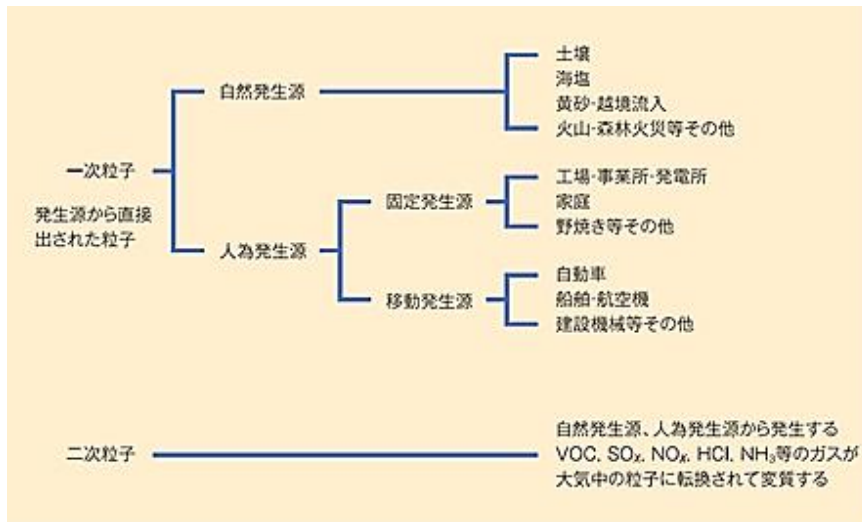


Figure 1.1 PM generation source [1].

燃焼場から排出される PM は人体に悪影響を及ぼす大気環境汚染物質である。炭素状の PM の主なものは、炭化水素燃料を用いた燃焼場において燃料過濃状態での燃焼のように不完全燃焼により生成される。燃焼場で生成される PM には、炭化水素や未燃燃料、微小な水滴等が含まれていて、液体と固体の区別をしていない。このような PM

から揮発性成分を取り除いたものが煤 (Soot) である。図 1.2 に PM の概略図を示す [2]。燃焼場で生成される PM の主な成分は Soot である。Soot に気相の炭化水素や可溶性有機成分 (Soluble Organic Fraction: SOF) としての炭化水素化合物等が付着した状態が一般的な PM の状態である。

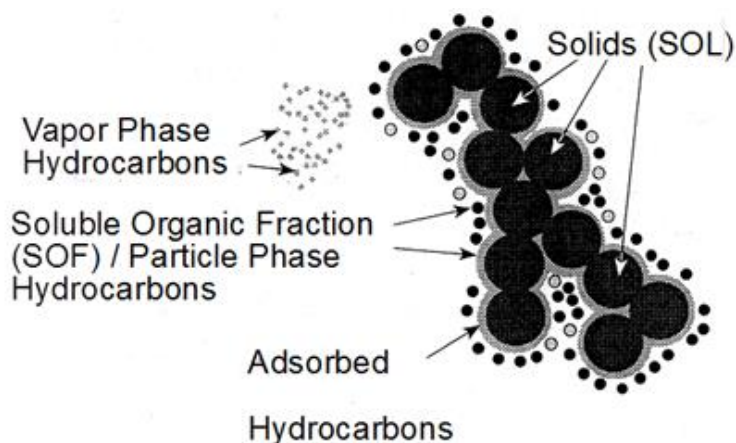


Figure 1.2 Schematic of PM [2].

ディーゼル機関の排気中の PM 粒径分布 [3] を図 1.3 に示す。図の横軸は粒子径であり、縦軸は個数濃度または質量濃度であり、PM 粒径分布は個数濃度と質量濃度で異なる。個数濃度では、粒径  $0.005\sim 0.05\mu\text{m}$  の範囲に大部分の粒子が存在する。この範囲の粒子は核生成モード (nuclei mode) と呼ばれ、常温で固体あるいは液体の半揮発性成分が主成分のナノ粒子であるとされている。質量濃度では、粒径  $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$  の範囲に大部分の粒子が存在する。この範囲の粒子は蓄積モード (accumulation mode) と呼ばれ、炭素質の粒子と粒子に吸着した有機成分が主成分である。このように、燃焼場から排出される粒子は  $1\mu\text{m}$  よりも小さい微小粒子が大半を占めている。



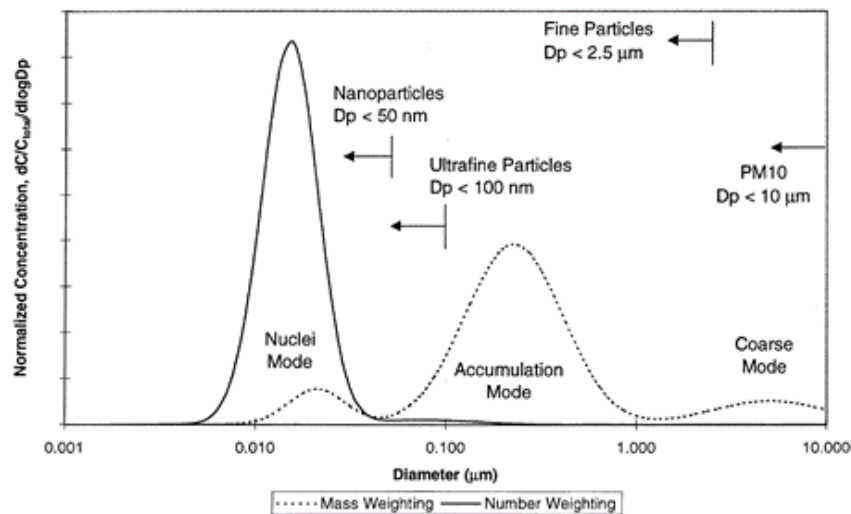


Figure 1.3 Diesel exhaust particle number and mass weighted size distributions [3].

### 1.1.2 PM の人体への侵入経路

10  $\mu\text{m}$  よりも小さい粒子は大気中に長時間浮遊し、呼吸とともに鼻呼吸（鼻-咽頭-気道）または口呼吸（口内-喉頭-気道）の経路で体内に浸入する。ICRP (International Commission on Radiological Protection) が示す人の呼吸器領域のモデル[4]を図1.4に、体内に混入した粒子の沈着割合を示したグラフ[5]を図1.5に示す。ICRPのモデルでは、呼吸器領域をET1(前鼻腔)、ET2(後鼻腔、口腔、咽頭および喉頭)、BB(気管支)、bb(細気管支)、AI(肺胞)の5つの領域に分割している。気道は肺の手前で二つに分岐し、それぞれ更に分岐を繰り返した先に肺胞が存在する。

人の肺は深部ほど流速が遅いため、粒子の粒径に応じて沈着部位が異なる。肺より上流のET1やET2領域では、直径0.001  $\mu\text{m}$  付近と10  $\mu\text{m}$  付近の粒子の沈着率が高い。これは、粒径の小さいPMやガス状の芳香族炭化水素であるPAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)が鼻やのどに多く沈着していることを示している。PAHは炭化水素燃料が不完全燃焼することで生成される物質であり、発癌性を持つ成分が含まれている。

肺深部の肺胞領域にあたるAI領域では、0.01  $\mu\text{m}$  付近の粒子の沈着率が高い。このように、ナノメートルサイズの微小粒子は肺深部まで到達する。そして、これらの微小粒子による肺機能障害や呼吸器疾患、循環器疾患、発癌作用等が懸念されている。

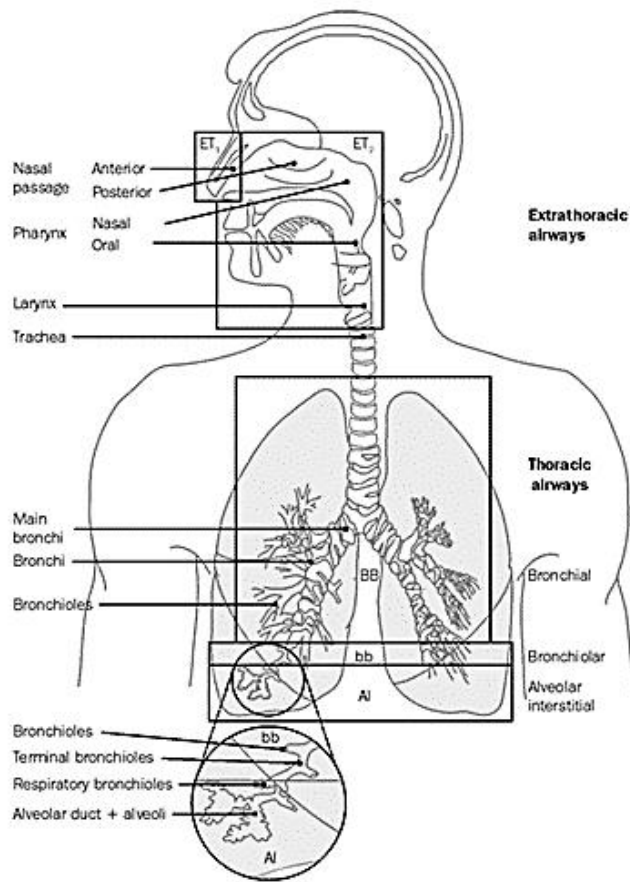


Figure 1.4 Respiratory tract regions [4].

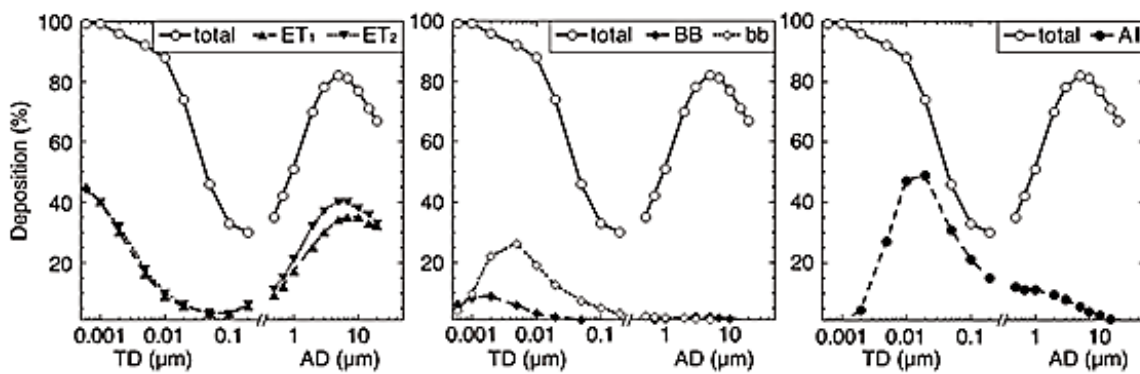


Figure 1.5 Schematics of human lung structure [5].

### 1.1.3 環境基準

米国の環境基準経緯を図 1.6 に示す[6]。米国では 1971 年に全浮遊粒子(Total Suspended Particles: TSP)の環境基準が設定された。この全浮遊粒子は  $45\mu\text{m}$  以下の粒子を指す。その後、1987 年には PM10 (粒径  $10\mu\text{m}$  以上の粒子を 50%除去する装置を通過した大気中の PM) の環境基準が追加された。そして 1997 年には PM2.5 (粒径  $2.5\mu\text{m}$  以上の粒子を 50%除去する装置を通過した大気中の PM) の環境基準が追加され、PM2.5 の基準値は 2012 年まで度々改定されている。米国での PM2.5 環境基準の根拠は、PM2.5 濃度と人の死亡および肺機能障害との関係に基づいている。

日本では、1973 年に SPM(Suspended Particulate Matter)として大気環境基準が設定された。日本の環境基準は「人の健康を保護し、生活環境を保全するうえで維持されることが望ましい基準」とされている。表 1.1 に示すように、SPM の環境基準が設定された当時の浮遊粒子状物質と環境への影響に関する研究と調査結果から、SPM は一日の平均値が  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  とされた[7]。その後、2009 年に PM2.5 の環境基準が設定され、一日の平均値が  $35\mu\text{g}/\text{m}^3$  とされた。環境基準の設定後、全国の大気環境常時監視測定局に PM2.5 の測定機が設置され、現在では全国約 1000 地点で PM2.5 の常時監視測定が行われている[8]。このような基準設定の経緯からも PM と健康被害との関連が徐々に明確になりつつあり、PM 排出低減は必須であることが分かる。

米国の環境基準設定の経緯	
1971年	全浮遊粒子(TSP)の環境基準を設定
1987年	PM10(粒径 $10\mu\text{m}$ 以下)の環境基準を追加
1993年	「ハーバード6都市研究」等 健康影響との関連は、PM2.5に"より"顕著
1997年	PM2.5の基準値を新たに追加
2006年	PM2.5の基準値改定 24時間平均： $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、年平均： $15\mu\text{g}/\text{m}^3$
2012年	PM2.5の基準値改定 年平均： $12\mu\text{g}/\text{m}^3$
米国でのPM2.5環境基準の根拠	
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ PM2.5濃度と死亡の短期影響：北米での三つの研究で有意な関係</li> <li>・ PM2.5濃度と死亡の長期影響：6都市調査等で強固な関係</li> <li>・ 南カリフォルニア小児調査：PM2.5濃度と肺機能と成長との関係</li> </ul>	
* 2006年 WHOによる指針値 年平均値 PM2.5： $10\mu\text{g}/\text{m}^3$	

Figure 1.6 Environmental standards in the United States [6].

Table 1.1 Environmental standards in the Japan [7].

	年平均基準	日平均基準	1時間基準
SPM(浮遊粒子状物質)	—	$100\mu\text{g}/\text{m}^3$ (*1)	$200\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM <sub>2.5</sub> (微小粒子状物質) (2009年9月告示)	$15\mu\text{g}/\text{m}^3$	$35\mu\text{g}/\text{m}^3$ (*2)	—

#### 1.1.4 PM の人体への影響

PM と人体影響との関連についての研究が行われるようになったのは、1775 年に英国の医師パーシバル・ポット（Percival Pott）が報告した煙突掃除夫の癌報告からとされている[9]。Percival Pott は煙突掃除夫に生じた癌の調査を行い、煙突に溜まっている煤に含まれている物質が発癌の原因であることを示した。煤への曝露が長期間にわたると癌が発生する可能性があり、曝露を止めた後であっても癌は発生する可能性があるとしている。

1930 年には、Kennaway が PAH の一種である Benzo(a, h)anthracene による発癌実験を成功させている[10]。PAH は石油燃料や燃焼生成ガスなどに多く含まれていて、これらに曝露されることで癌を発生する。環境大気中から PAH を初めて検出したのは Waller であり、ロンドン市の大気中から Benzo(a)pyrene を検出した[11]。大気中に浮遊する PAH には数々の発癌性物質が含まれていて、中でも代表的なものが Benzo(a)pyrene である。Benzo(a)pyrene は発癌性の強いグループ(IARC, 2A)に属し、人体に悪影響を及ぼす PAH の一つとして知られている。

ディーゼルエンジンの排気ガス中には Soot や PAH が含まれている。ラットにディーゼルエンジンの排気ガスを曝露した実験では、元素状炭素（Soot）や PAH が肺に蓄積されることが示されている[12][13]。そして、曝露実験後のラットの肺中の Soot 量と PAH に相関があることから、Soot が PAH の保持母体となることで Soot や PAH が肺中に長期間蓄積すると考えられている。また、大気中の PM には発癌性のある Benzo(a)pyrene 等の PAH が含まれていることから[14]、大都市のヒトの肺内に沈着している Soot および PAH の量と死因との関連の調査[15]や、地域ごとの大気中の PAH 量の調査[16][17]が行われている。このように、PM や PAH が人体へ悪影響を及ぼす大気汚染物質であることは明らかである。

## 1.2 燃料の熱分解と Soot 生成の概要

炭化水素燃料が燃焼する際、周囲に存在する空気の量によって Soot が生じる場合がある。周囲に十分な量の空気が存在する場合、燃料は完全燃焼するため Soot は排出されず、青炎を形成する。一方、燃料に対して空気の量が不足している場合は不完全燃焼

によって Soot が生じる。この Soot が高温で発光することで輝炎となり、火炎先端から Soot が排出される場合がある。また、火炎が冷却されることによっても Soot は生じる。

燃料の種類によって Soot 排出の程度は異なる。芳香族炭化水素など多環の炭化水素は Soot を排出しやすく、パラフィン系は Soot の排出が少ない。Soot の少ない順は、パラフィン<オレフィン<アセチレン<ベンゼン<ナフタレンとされている。

メタン ( $\text{CH}_4$ ) やエタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) といった気体燃料を高温で熱分解すると主要な生成物としてアセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) やエチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) などの鎖状炭化水素が生じ、これらの生成物が反応することでベンゼンなどの芳香族炭化水素が生成される。一般に、炭化水素燃料の燃焼では中間生成物としてアセチレンが生じるとされている。燃料は熱分解によってアセチレンのような炭素数の少ない炭化水素となり、これが重合することでベンゼン環を形成する。ベンゼン環は更なる重合によって多環化し、その一部は最終的に Soot を形成する。ベンゼン環が形成されるまでの過程については比較的解明されているが、芳香族炭化水素の多環化の過程やその後の Soot への遷移については不明な点が多い。

ディーゼル機関に用いられる軽油は炭素数が 8~24 の炭化水素から成り、1 万以上の異性体から構成される [18]。軽油中に含まれる芳香族成分は 20 %程度 [19]とされていて、軽油中の大半の炭化水素は直鎖系の炭化水素である。軽油は液体燃料であるが、液体燃料が液相のまま燃焼反応を起こすことは通常ありえず、液体燃料から蒸発した燃料蒸気が酸素と反応して燃焼する。軽油中の炭化水素は熱分解によって炭素数の少ない炭化水素へと分解され、十分な量の空気が存在する場合は完全燃焼する。燃料に対して空気の量が十分でない場合は熱分解された炭化水素の一部が重合し、単環の芳香族炭化水素を形成する。そして気体燃料と同様に、芳香族炭化水素は重合を繰り返すことでより高級な炭化水素へと成長した後に Soot となる。

Soot の生成は、熱分解によって生じた炭化水素が重合しベンゼン環を形成する過程を経ている。また前述したように、一般的にパラフィン系の炭化水素よりも芳香族炭化水素の方が Soot の排出が多い。これらのことから、芳香族炭化水素は Soot 生成を支配する重要な化学種であると言える。

### 1.3 Soot 生成に関する研究

#### 1.3.1 炭化水素燃料の熱分解から Soot 生成までの過程

Soot の研究はファラデーの蝋燭の化学から始まった。蝋燭の炎は典型的な拡散火炎であり、蝋燭の芯から蒸発したワックスの蒸気が周囲の空気と混合し火炎を形成する。ワックスの蒸気は炎からの熱を受けて熱分解し、熱分解後の生成物が成長することで Soot を生成することが知られている。ファラデーの蝋燭の実験以降、Soot の生成過程について詳細な研究が行われてきた。

本章 2 節に記述したように、 $\text{CH}_4$  や  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  といった炭化水素燃料の熱分解と Soot 生成の研究から、ベンゼン環が形成されるまでの過程については解明されつつある。しかし、芳香族炭化水素が多環化する過程や Soot への遷移については未だ不明な点が多い。Bockhorn は炭化水素燃料の熱分解から Soot の形成までの過程を以下のように示している。Bockhorn が提唱する Soot 形成の基本的なプロセス[20]とそれに対応する火炎を図 1.7 に示す。図 1.7 の左側の火炎は、火炎画像の下側の燃料プールから液体燃料が蒸発し、層流拡散燃焼している状態である。燃料プールから火炎画像の上側に向かって燃料が供給され、周囲の空気と混合し燃焼している。

図中の (1) に示すように、まずは炭化水素燃料が高温で熱分解される。炭化水素燃料は熱分解することで元の燃料よりも炭素原子数が少ない炭化水素ラジカルを生成し、この炭化水素ラジカルが高温反応場で重合することで単環の芳香族炭化水素を形成する。そして、単環の芳香族炭化水素は他の炭化水素とさらに反応することで PAH へと成長し、火炎下流へと流れてゆく。図中の (2) に示すように、PAH は化学反応によってさらに成長することでより炭素数の大きな PAH (7 環のコロネンや、さらに多環の PAH) へと成長し、PAH どうしの重合や脱水素反応によって固体粒子へと遷移する。この固体粒子は 1nm 程度の Soot の核であり、Soot の核に PAH が付着することで数十 nm の粒子径を有する一次粒子となる。そして図中の (3) に示すように、一次粒子が凝集することで Soot の塊が生成され[21]火炎先端から排出される。このように、Soot の生成過程には PAH の存在が必要である。そして、PAH が Soot へと遷移していることから、PAH は Soot の前駆物質であると考えられている。

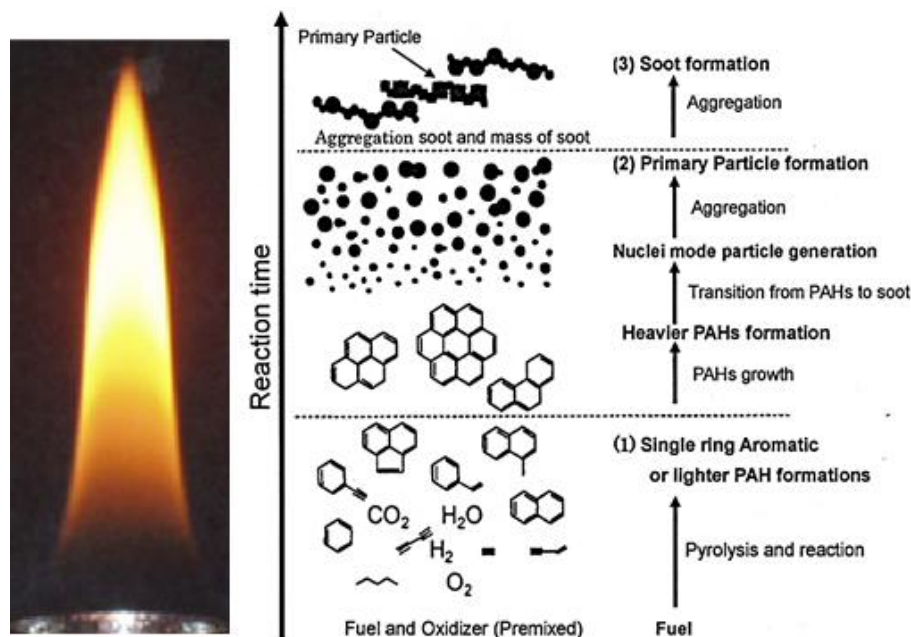


Figure 1.7 Soot formation in combustion.

### 1.3.2 ディーゼル機関の筒内における Soot 生成に関する研究

ディーゼル機関はトラックやバスなどの大型車に広く用いられている。ディーゼル機関の燃焼過程では酸素濃度が不均一な拡散火炎が存在するため、PM や窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) が多く排出される。前述したように PM の主成分である Soot は炭化水素燃料の不完全燃焼によって生成されるが、Soot の生成過程については不明な点が多く存在している。

PM 排出の点で問題視されているディーゼル機関の燃焼場を対象とした研究では、燃料組成がディーゼル機関からの排出物質に及ぼす影響が調査されている [22-24]。大井ら [25][26] は異なる組成の燃料を用い、ディーゼル機関から排出される Soot を測定した。そして、燃料中に含まれる芳香族の環数の増加に伴いディーゼル機関から排出される Soot が増加する結果を示した。

塩路ら [27] はディーゼル機関内における噴霧液滴の燃焼過程および Soot 生成過程を解明するため、レーザー誘起散乱 (Laser Induced Scattering: LIS) 法をディーゼル機関の火炎に適用し、火炎断面内の Soot の撮影を行った。そして塩路らは、燃料の噴射圧力が低い場合は燃焼室内に Soot が観察されるが、噴射圧力の増加に伴って Soot 粒子群の



酸化が促進され Soot が消失することを明らかにした。

Aoyagi ら[28]は、ディーゼルエンジンの筒内ガスサンプリングを行い、燃料の噴射タイミングを変えた場合の雰囲気温度、NO 濃度、Soot 濃度の時間変化を測定している。図 1.8 に示すように、燃料の噴射開始後、当量比の増加に伴って温度が上昇し Soot 濃度は増加する。燃料の噴射終了後、当量比が 1.5~2 の位置で最高温度に到達し、その後 Soot は急速に酸化される。Aoyagi らの結果では、Soot は 1,900 K 以上の温度領域で測定されており、Soot の濃度は火炎温度が 2,100~2,350 K 付近かつ当量比が高い領域で最大となる。前述したように、Soot の生成には前駆物質となる PAH が生成されている必要がある。したがって、PAH は 1,900 K よりも低い温度で生成されていると考えられる。

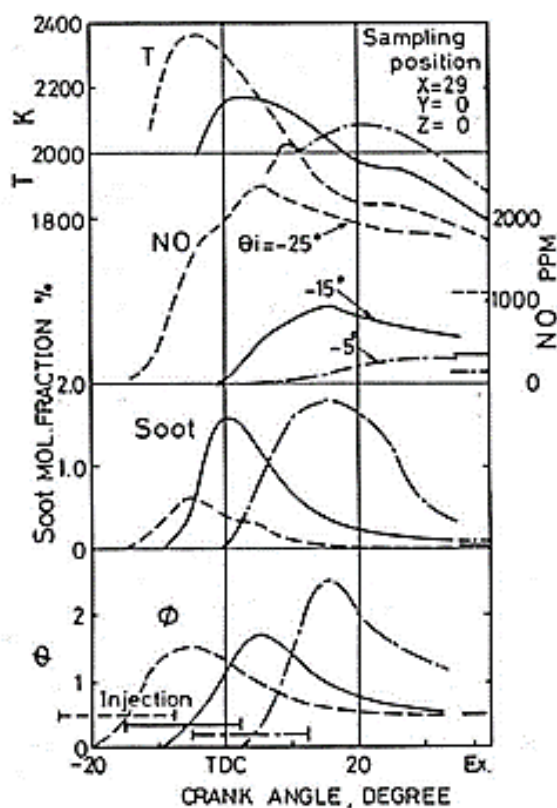


Figure 1.8 Variations of Temperature, NO and soot concentration and equivalence ratio with crank angle for different injection timing [28].



### 1.3.3 ディーゼル噴霧火炎内の Soot 生成に関する研究

ディーゼル機関を用いた Soot 生成の研究結果から、Soot の排出量には当量比や燃焼温度の影響が大きいことが分かる。ディーゼル機関内の燃焼はピストンの動きに伴う空気の流動や燃焼室形状が影響するため、現象は複雑な噴霧燃焼になる。そこで、ディーゼル機関内での Soot 生成過程を詳細に解明するため、自由空間に形成される構造の単純なディーゼル噴霧燃焼を用いた研究が行われている。

Dec ら[29]はディーゼル噴霧燃焼における Soot と NO 生成のモデルを提案した。Dec らの提案したモデルを図 1.9 に示す。燃料噴霧は周囲空気を取り込みながら蒸発する。Dec らのモデルでは、燃料液滴はノズルから約 23 mm 程度まで存在し、23 mm より下流側ではほとんど蒸発している。そして、燃料は当量比が 2~4 で温度が 850 K 程度の領域で着火し、噴霧の外周部に拡散火炎が形成される。着火後は噴霧先端部で PAH が生成され、時間の経過に伴い噴霧先端領域の Soot 濃度が高くなる。

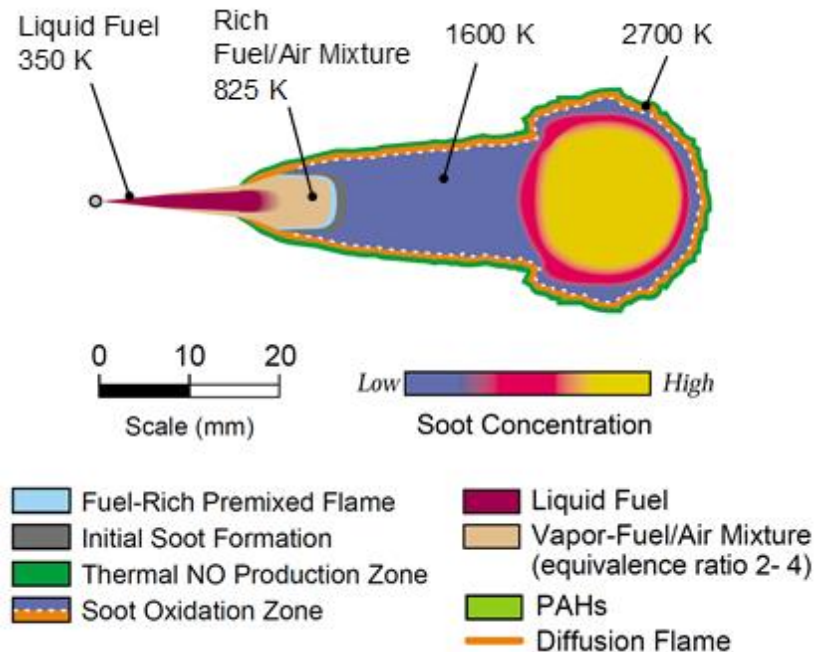


Figure 1.9 Concept model of soot and NO formation processes in a diesel spray flame [29].

図 1.10 に Dec らの噴霧燃焼モデルと後述する  $\phi$ -T マップ[30]の対応関係を示す。噴霧燃焼モデルと  $\phi$ -T マップから、ディーゼル噴霧火炎の PM 生成領域は 1,100 K～1,800 K かつ当量比が 2～3 付近であることが分かる。また、噴霧燃焼の着火後の状態に相当する 850K～1,600 K かつ当量比が 2～3 の領域において PAH が生成されていると推定できる。そして、噴霧中心部の燃料過濃領域（当量比は 2 程度）に相当する 1,600 K～1,800 K の温度領域で Soot 核の形成および Soot の成長が生じていると考えられる。

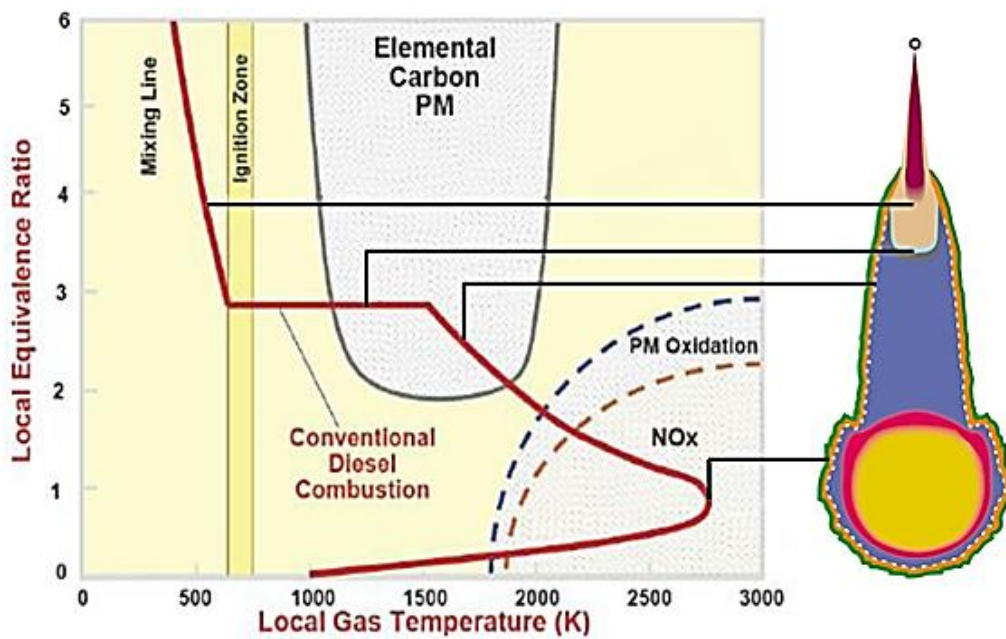


Figure 1.10 Local equivalence ratio and emissions formation in diesel engine [29][30].

Kamimoto ら[31]は局所燃焼当量比と局所火炎温度に着目し, Soot 生成領域と NO 生成領域を示す  $\phi$ -T マップ(図 1.11)を提案した. Kamimoto らはディーゼル燃焼における Soot および NOx の低減方法を調査し, Soot 生成領域と NOx 生成領域を避けるように燃焼温度と当量比を制御することによって, Soot と NOx の同時低減を行うことが可能であることを示した. NOx は温度が 2,200 K 以上で当量比が 1 付近の高温希薄領域で生成され, Soot は温度が 1,800 K 付近で当量比が 2 以上の高温過濃領域で生成されることから, 過濃混合気を Soot 生成領域よりも高温で燃焼させ, 急速に希薄化および温度低下させることで Soot と NOx の低減を実現する Desirable path の概念を示した. Neely ら[32]は混合気の  $\phi$ -T 履歴を使用してこの概念を改良した.

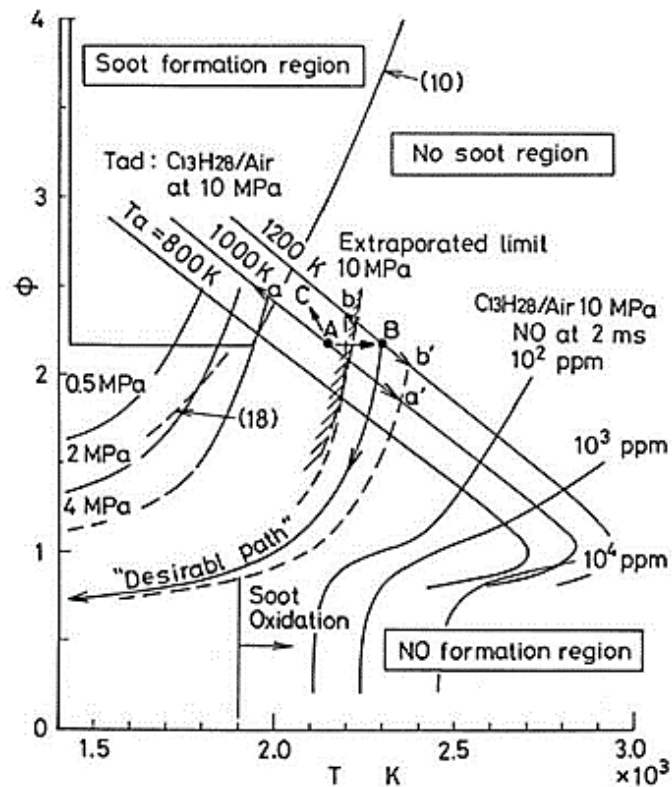


Figure 1.11 Engine combustion concept using  $\phi$ -T map [31].

Kosaka ら[33]はディーゼル噴霧火炎内の Soot 粒子生成および酸化過程のコンセプトモデルを提案した。Kosaka らの提案したモデルを図 1.12 に示す。噴霧の着火直後の燃料過濃領域において Soot の前駆物質である PAH が生成され、PAH は下流に行くにしたがって Young soot へと変化する。Young soot は下流に行くほど大きな Soot へと成長し、Soot は噴霧火炎先端部で酸化される。Kosaka らは、Soot の成長領域は 2,000～2,100 K に対応し、Soot の酸化領域は 2,200～2,400 K に対応することを示した。このように、Soot 生成には Soot の前駆物質である PAH の存在が必要であり、噴霧燃焼の着火直後の温度および当量比は PAH 生成を左右するパラメータである。

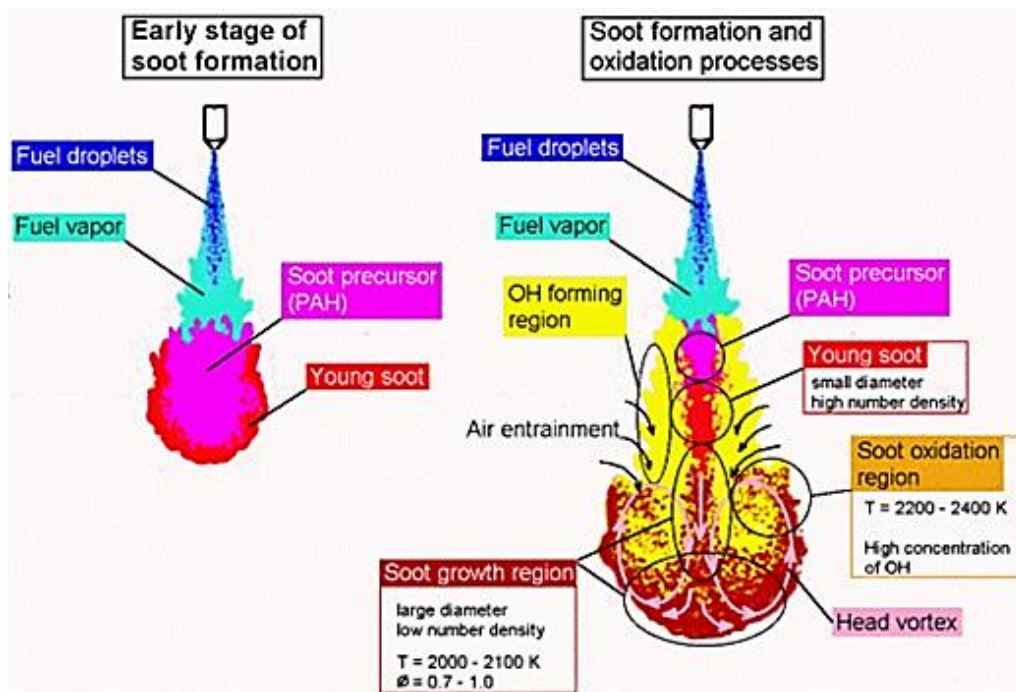


Figure 1.12 Concept model of soot formation and oxidation processes in a diesel spray flame [33].

小酒ら[34]はレーザー誘起赤熱 (Laser Induced Incandescence: LII) 法を自由噴霧火炎に適用し、火炎断面内の Soot の相対濃度、相対粒径、相対数密度を測定し、それらの二次元分布を求めた。その結果、自由噴霧火炎では火炎中心領域で粒径が小さく数密度の高い Soot が生成され、火炎先端周囲領域に輸送される間に Soot が成長し、火炎先端周囲領域では粒径が大きく数密度が低い Soot になることを明らかにした。

ディーゼル噴霧火炎内における Soot 生成過程を解明するため、相澤ら[35]は急速圧縮装置内の自由噴霧火炎の二次元断面にレーザー誘起蛍光 (Laser Induced Fluorescence: LIF) 法と LII 法を適用し、Soot 粒子および PAH の同時測定を行った。結果を図 1.13 に示す。相澤らは、PAH (青色) が噴口から 40~55 mm 下流の噴霧中心部の燃料過濃領域で生成され、Soot (赤色) はその周囲部および下流域に存在することを明らかにした。そして、噴霧中心部の燃料過濃領域で生成された PAH は下流に行くにしたがって Soot へと変化して行くことを示した。

相澤らの Soot 粒子および PAH の同時測定結果(図 1.13)と Dec らのモデル(図 1.9)を合わせると、PAH が生成される領域は、1,600 K 以下の温度領域であると推定できる。そして、1,600 K 以上の温度領域で Soot への遷移が生じ、約 2,700 K で Soot が酸化されていることが分かる。

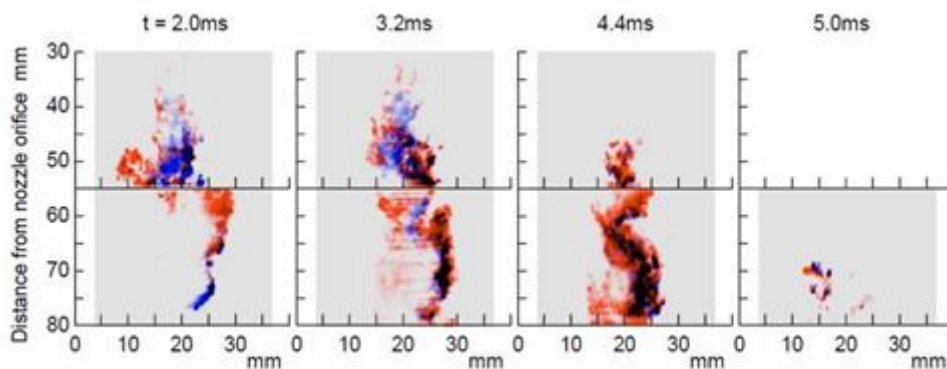


Figure 1.13 Simultaneous images of LIF from soot precursor and LII from soot excited at 355nm (blue) and LII from soot excited at 1064nm (red) in transient spray flames at 2.0 to 5.0ms after injection [35].

OH 分子は PAH や Soot を酸化させるラジカルであることから、小酒ら[36]は自由噴霧火炎内の Soot と OH 分子の同時可視化を行った。図 1.14 に示すように、小酒らは噴霧火炎中央部の燃料過濃領域に Soot (赤色) が存在し、周辺希薄領域に OH (青色) が存在することを示した。そして、Soot 粒子の酸化は噴霧周辺部で進行していることを明らかにした。



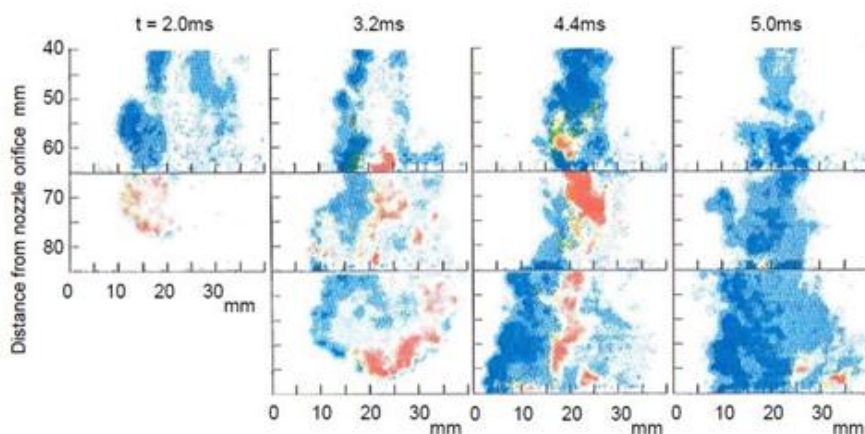


Figure 1.14 Simultaneous images of LIF from OH (blue) and laser scattering from soot (red) in transient spray flames at 2.0 to 5.0ms after injection [36].

相澤ら[37]は励起発光マトリクス(Excitation Emission Matrix: EEM)法をディーゼル噴霧火炎へ適用し, PAH の多環化過程を調査した. 図 1.15 は, 雰囲気温度 750 K, 940 K, 1130 K の条件について, 噴霧火炎中で観測された Soot の生成過程を分子量の小さな PAH, 分子量の大きな PAH, Soot 粒子の 3 段階に分けて概念的に示したものである. なお, 図中の三角印は着火時期を示している. 図 1.15 に示すように, 噴霧火炎中の PAH は時間の経過に伴って 4 環から 6 環に相当する PAH まで多環化する. また雰囲気温度の低下に伴い, 噴霧火炎中で PAH が Soot 粒子に遷移する領域は下流に移り, 遷移する時期は遅くなる.

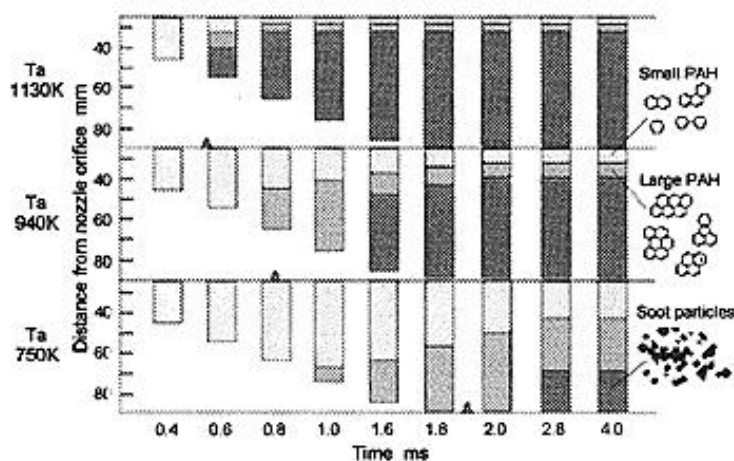


Figure 1.15 Soot formation process in a diesel spray flame at different ambient temperatures [37].

相澤ら[37]はディーゼルエンジンにおける排気再循環運転条件を想定し、雰囲気酸素濃度を 10 %、15 %、21 %と変化させた場合についても測定を行った。図 1.16 は雰囲気酸素濃度を変化させた場合の結果であり、図中の三角印は着火時期を示している。雰囲気酸素濃度が 21 % の場合、着火と同時に噴霧中で分子量の小さい PAH が観測され、燃焼の進行によって分子数の大きな PAH や Soot 粒子へと成長している。そして、酸素濃度の低下に伴い PAH が Soot 粒子に遷移する領域は下流に移り、遷移する時期は遅くなる。また、雰囲気酸素濃度が 10 % の場合、分子量の小さな PAH が分子量の大きな PAH へと成長する量は少なく、PAH が Soot 粒子へ遷移していないことが分かる。

図 1.15 および図 1.16 に示したように、内燃機関内での PAH 多環化過程の調査は行われている。しかし PAH の分子構造は特定できておらず、どのような反応経路によって多環化が進行しているのか、またどのように Soot 核へと遷移しているのかについては不明である。

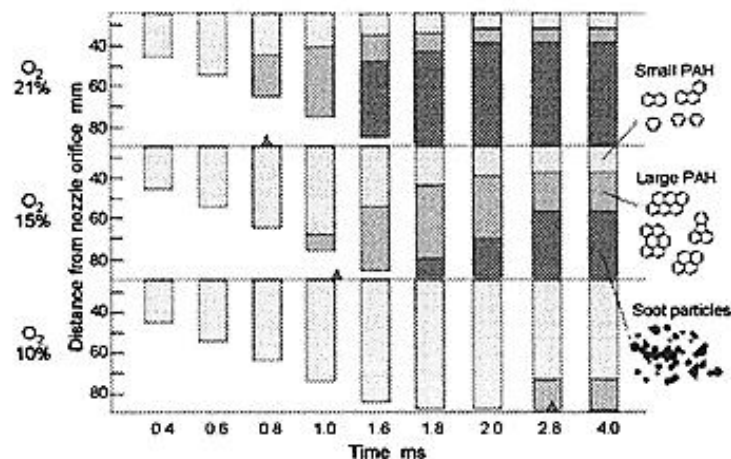


Figure 1.16 Soot formation process in a diesel spray flame at different ambient oxygen concentrations [37].

このように、ディーゼル機関から排出される PM の基礎研究としてディーゼル噴霧燃焼を対象とした研究が多く行われているが、その多くが高温領域における Soot の生成や酸化についての調査であり、Soot の前駆物質である PAH についてはほとんど解明されていない。そこで Soot の生成機構を詳細に把握するためには、高温領域だけでなく Soot の前駆物質である PAH が生成され始める着火直後の低温領域についても解明する必要がある。

### 1.3.4 Soot 生成の基礎研究

衝撃波管を用いた Soot 生成の研究[38]では、2,000 K 以上の高温条件下でアセチレン-ベンゼン混合気からの Soot の排出が非常に多くなる結果が示されている。また Gleason ら[39][40]はエチレン拡散火炎を用いた研究により、高温条件と低温条件で Soot の生成速度と反応メカニズムが異なることを示している。これらのことから、Soot の生成過程は温度条件によって変化すると考えられる。

プロパン、ヘキサン、ベンゼン層流拡散火炎から排出される Soot を調査した研究[41][42]では、温度が PAH から Soot までの成長過程に影響を与え、酸素濃度が Soot の生成量に影響を与えることが示唆されている。また、Wang ら[43]、Frenklach ら[44]、Leusden ら[45]は酸素がトルエンやアセチレンからの Soot 生成を抑制することを報告している。そして彼らは、酸素が Soot の形成を抑制または促進するが、抑制と促進は酸素の混合条件に依存することを示している。

Frenklach らはベンゼン等の炭化水素燃料と酸素の混合気から排出される Soot の量について調査を行った[44]。Frenklach らは衝撃波管を用いた実験を行い、1,500~2,300 K の広範囲の温度域において Soot 排出量を測定した。図 1.17 は炭化水素燃料から排出される Soot 量の結果であり、図中の三角プロットが燃料にベンゼンを用いた場合の結果である。無酸素条件（左図）では約 1,950 K で Soot 排出量が最も多くなり、ベルピーク型の傾向を示す。一方酸素付加条件（右図）では、ピーク時の Soot 排出量が減少する。この結果は、酸素の存在によって Soot の排出が抑制されることを示している。

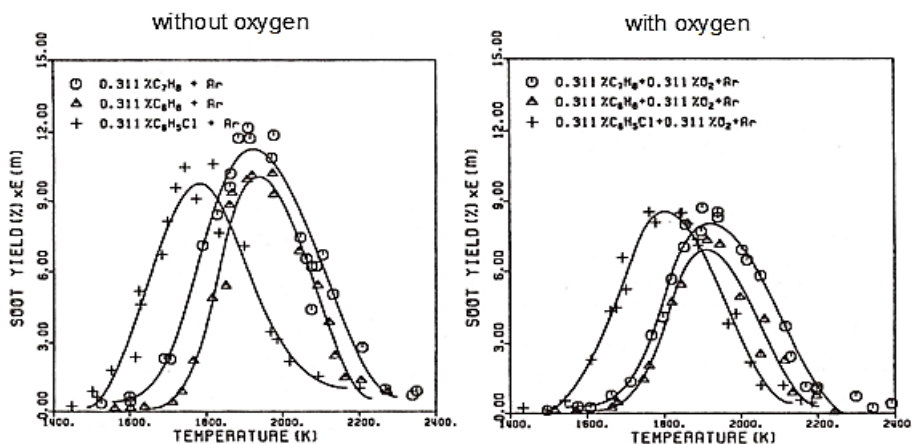


Figure 1.17 Comparison of soot yields in pyrolysis of toluene, benzene and chlorobenzene [44].



図 1.18 はアセチレンおよびトルエンを用いた場合の Soot 排出量の結果である。どちらの炭化水素燃料も、温度の低い領域では酸素の付加に伴い Soot 排出量が増加している。この結果から Frenklach らは、温度および圧力が低い条件下では酸素によって Soot の形成は促進される可能性があることを示した。

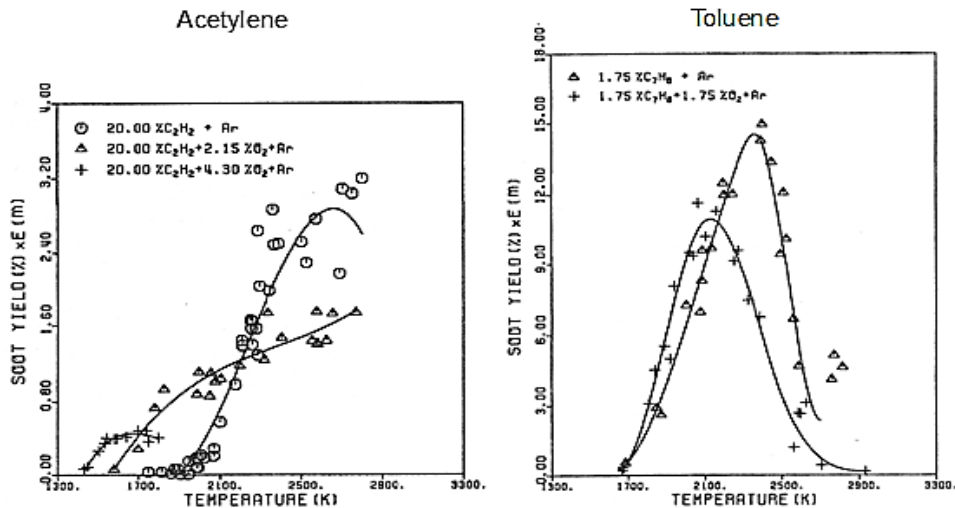


Figure 1.18 Comparison of soot yields in pyrolysis and oxidation of acetylene and toluene [44].

小林ら[46]は、軽負荷ディーゼルエンジンを用いて排気管のさまざまな位置での PM 特性を調査した。そして、高負荷運転条件下では PM の総質量濃度が排気管に沿って増加することを報告した。小林らは、排気管内部のような低温低酸素濃度の領域でも PM が形成される可能性があることを示した。

これらの既往の研究から、Soot の生成過程は酸素濃度および温度条件によって変化すると考えられる。しかし低温条件下を対象とした研究例は少なく、低温での Soot 生成過程の詳細は不明である。また、低温領域で酸素濃度が Soot 生成量に及ぼす影響についても不明である。さらに Soot の前駆物質である PAH の生成過程についても低温条件下の詳細は不明である。したがって、低温条件下における Soot 生成過程の解明のためには、その前駆物質である PAH の低温条件下の生成過程の解明がまず必要になる。

## 1.4 PAH 生成機構

### 1.4.1 燃焼場における PAH と Soot 生成過程

燃焼場における基本的な Soot 生成過程を図 1.19 に示す。炭化水素燃料は高温場での熱分解によって燃料よりも炭素数が少ない炭化水素へと分解される。このとき、 $\text{CH}_x$  の構造を持つメチン、メチレン、メチルラジカルや、 $\text{C}_2\text{H}_x$  の構造を持つアセチレン、エチレン、エチニルラジカル、ビニルラジカルなどが熱分解によって生じる。そして酸素が十分に存在する燃焼場では、これらの炭化水素は酸化反応によって  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を生成して消滅する。しかし酸素の量が不十分な場合、熱分解により生じた炭化水素は重合によって単環の芳香族炭化水素であるベンゼンへと成長する。

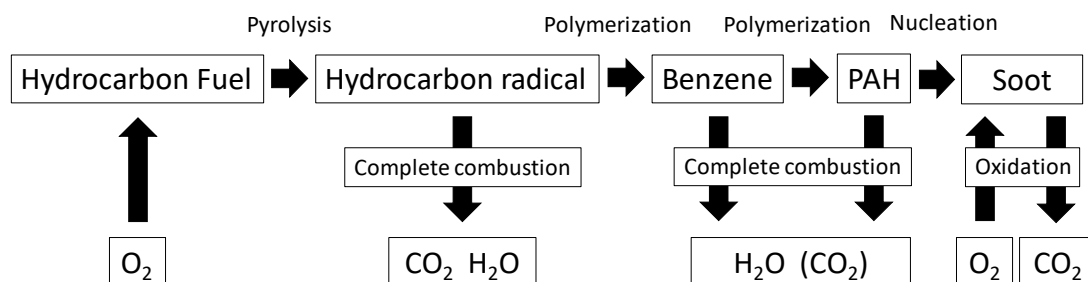


Figure 1.19 Soot formation process.

生成されたベンゼンの一部は酸化反応によって  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を生成し消滅するが、さらなる重合によって PAH へと成長するものも存在する。PAH についても酸化反応によって  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を生成するが、その多くは Soot へと成長する。PAH が Soot 核へと遷移する過程については、PAH のクラスタリングによって Soot 核が形成するモデルや開殻構造の炭素クラスターを経由するモデルなどが提案されていて、PAH の多環化が進行し、多環化した PAH の一部が Soot に遷移するとされている。

炭化水素燃料の燃焼では中間生成物として主にアセチレンが生じる。アセチレン火炎からは Soot が多量に生成されるため、アセチレンは Soot の前駆物質であるとされてきた。また図 1.19 に示すように、Soot の生成には炭化水素燃料が熱分解した後にベンゼン環を形成する過程を経ていることから、ベンゼンは Soot の前駆物質であると考えられる。これらのことから、アセチレンやベンゼンは Soot の広義の前駆物質であると言

える。しかし、アセチレンやベンゼンは高温での熱分解によって鎖状の炭化水素へと分解されるほか、酸素が十分に存在する場合は酸化反応によって  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を生成し消滅するため、Soot の直接的な前駆物質ではない。

ベンゼンの重合によって生成される PAH は、酸素が十分に存在しない場合は Soot へと遷移する。したがって、PAH は Soot の直接的な前駆物質である。また、PAH の一部は酸化反応によって  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を生成するため、アセチレンやベンゼンと同様に Soot の広義の前駆物質であると言える。

電子顕微鏡を用いて Soot を観察すると、Soot 粒子の外殻はグラファイトの結晶子で覆われていて、このグラファイトの結晶子は PAH が積層した構造になっている [47]。PAH は重合によって多環化が進行し、ピレンやコロネンのような炭素数の大きな PAH へと成長する。そして 4 環の PAH のピレンは二量体や三量体を形成し、これらが核となって凝集することで Soot を生成する [48-50] とされている。したがって、ピレンのような炭素数の大きな PAH の二量体や三量体は Soot の狭義の前駆物質であると言える。このように、Soot の生成には PAH の存在が必要であり、Soot 生成過程において PAH はその経路の中心となる物質である。

#### 1.4.2 予混合火炎と拡散火炎の熱分解の相違

##### (1) 予混合火炎における燃料の熱分解

燃料と空気をあらかじめ混合した上で燃焼させることで予混合火炎が形成される。まず燃料は火炎からの熱によって熱分解し、燃料よりも炭素数の少ない炭化水素へと分解される。そして酸素が十分に存在する場合は、これらの炭化水素は酸素によって酸化され  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を生成して消滅する。つまり燃料に対して燃焼に必要な量の空気が十分に混合された状態であれば Soot は生成されず、火炎は青炎となる。しかし燃料に対して酸素の量が十分でない場合、熱分解された炭化水素の一部は酸化されず、重合によってベンゼンを生成する。このベンゼンは更なる重合によって PAH へと成長し Soot へと遷移する。このように、予混合火炎においても酸素が不足している場合は Soot が発生し、火炎の先端に輝炎が形成される。

## (2) 拡散火炎における燃料の熱分解

拡散火炎は燃料と空気の境界に生じ、燃料と酸素が反対側から拡散することで維持される。燃料は火炎からの熱を受けることで熱分解し、炭素数の少ない炭化水素へと分解された後、重合によってベンゼンを生成する。ベンゼンは重合によって多環化が進行することで PAH へと成長し、Soot へと遷移する。この Soot は空気と燃料の混合組成が量論比となる位置より燃料側に存在する。燃料流量が少ない場合、Soot は火炎内で一度生成され輝炎を形成するが、反応域で酸化され、燃焼ガスが反応域を出る時点では Soot は消滅する。一方燃料流量が多い場合は火炎下流ほど周囲からの空気の供給が不足するため、燃焼が抑制されることで火炎先端から Soot が排出される。

このように、火炎からの熱によって炭化水素燃料が燃料よりも炭素数の少ない炭化水素へと熱分解される過程は予混合火炎と拡散火炎で同じである。しかし、熱分解によって生じた炭化水素の反応過程が酸素の有無によって異なる。

### 1.4.3 火炎における鎖状炭化水素の熱分解

#### (1) メタンの熱分解

Soot の生成過程では、最初に炭化水素燃料が熱分解し燃料よりも炭素数の少ない炭化水素を生じる。メタン- $O_2$  予混合火炎内の各化学種の濃度分布[51]を図 1.20 に示す。なお、この火炎は不輝炎である。燃料および酸素は火炎帯に向かって濃度が減少しており、燃料の熱分解および酸化が進行していることが分かる。燃料は熱分解および酸化によって  $CO_2$  や  $H_2O$ 、ホルムアルデヒド等を生成し、火炎帯下流で消滅している。図 1.20 から分かるように、十分に混合された不輝炎ではベンゼンなどの炭素数の大きな炭化水素や Soot は生成されない。

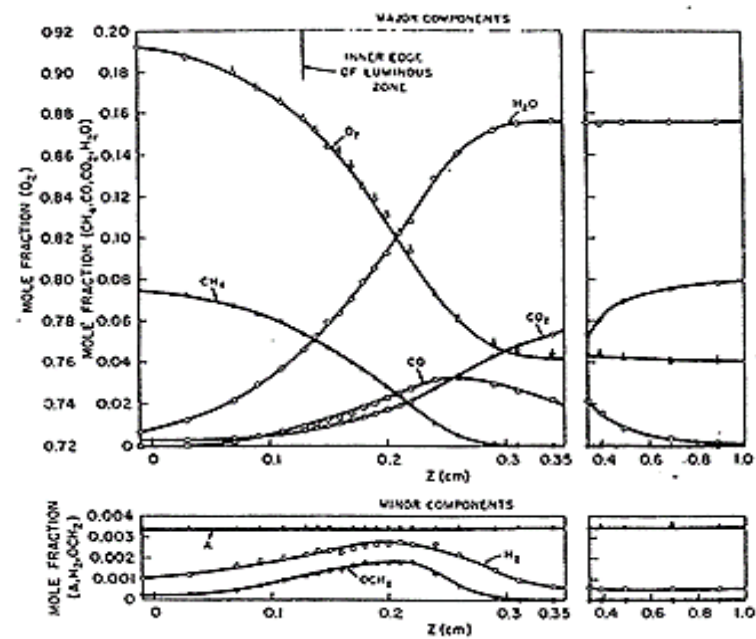


Figure 1.20 Mole fraction profiles in methane-O<sub>2</sub> flame [51].

Tsujiiら[52-54]は、対向流拡散火炎を用いて形成された拡散火炎内の化学種の濃度分布を測定した。燃料にメタンを用いた場合の濃度分布[53]を図 1.21 に示す。燃料のメタンは火炎帯に向かって拡散してゆき、火炎帯で消費されている。酸素についても火炎帯で消費されるが一部は燃料側へ到達している。この酸素は燃料の熱分解に密接に関係していて、少量の酸素はメタンの熱分解を促進するとされている。

反応生成物である CO<sub>2</sub> は火炎帯付近で最も濃度が高くなり、燃料側および空気側へと拡散している。火炎帯よりも燃料側の領域では、中間生成物である C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> や C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の濃度が高くなる。これらの中間生成物は酸素不足の領域で燃料が熱分解することで生じている。

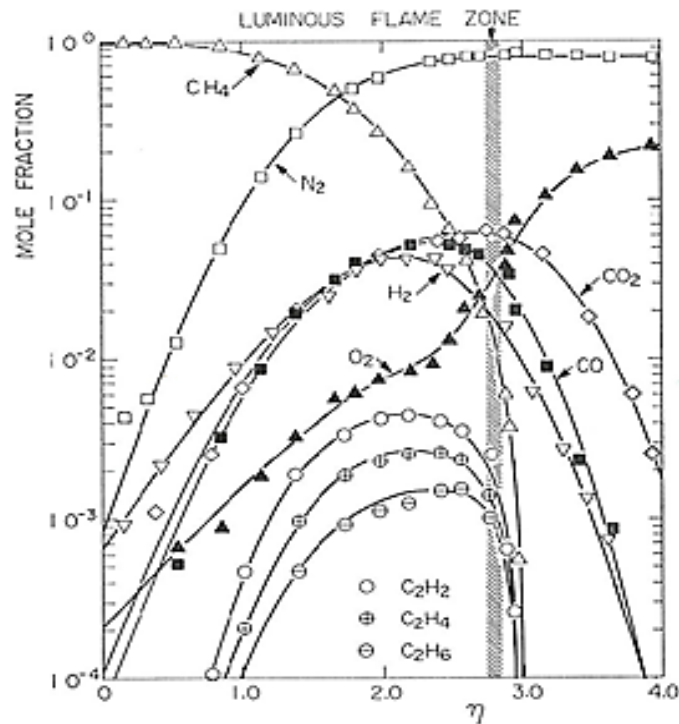


Figure 1.21 Concentration profiles in methane-air flame [53].

Smyth ら[55]はメタン-空気拡散火炎内の各化学種の濃度を測定した。図 1.22 は、バーナー中心 (0 mm) からの距離に対する温度と、 $C_2H_2$ 、 $C_4H_2$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_6H_6$  の濃度を示した結果である。図 1.22 から、アセチレンおよびベンゼンは拡散火炎の火炎帯よりも内側の酸素不足の高温領域で濃度が高く、燃料側で多く生成されていることが分かる。

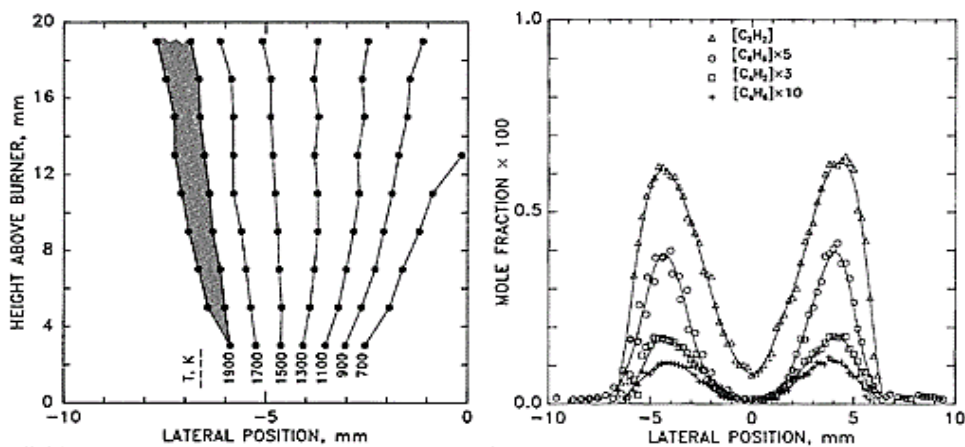


Figure 1.22 Temperature and Concentration profiles in methane-air flame [55].

## (2) プロパンの熱分解

Tsuiji ら[52-54]はプロパン-空気対向流拡散火炎内の各化学種の濃度分布を測定した。各化学種の濃度分布を図 1.23 に示す。プロパンにおいても火炎帯に向かってプロパン濃度が減少して、火炎帯からの熱を受けることでプロパンが熱分解し消費されていることが分かる。中間生成物である  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  は火炎帯よりも燃料側で高濃度となる。メタン火炎と同様に、燃料が豊富に存在し酸素が不足している領域でプロパンが熱分解されることでアセチレンなどの炭化水素が生じる。

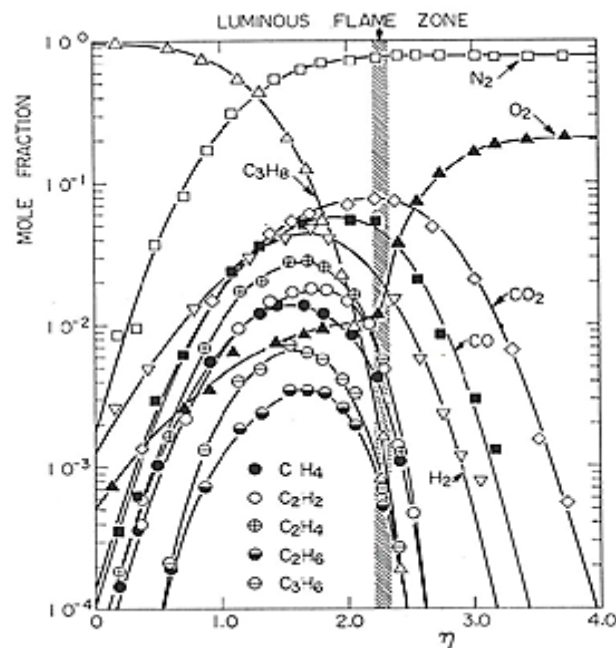


Figure 1.23 Concentration profiles in propane-air flame [53].

Onischuk ら[56]はプロパン-空気拡散火炎中の炭化水素を測定した。図 1.24 は火炎の中心軸に沿った火炎温度およびプロパン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、Soot の濃度の結果である。プロパン拡散火炎内は酸素不足であるため、プロパンが熱分解することでアセチレンが生じている。火炎下流に向かってプロパンは減少しアセチレンは増加する。そして、アセチレンの増加に伴ってベンゼン濃度も増加している。プロパン拡散火炎においても、燃料は火炎帯内側の酸素不足の領域においてアセチレンへと分解されベンゼンへと成長している。

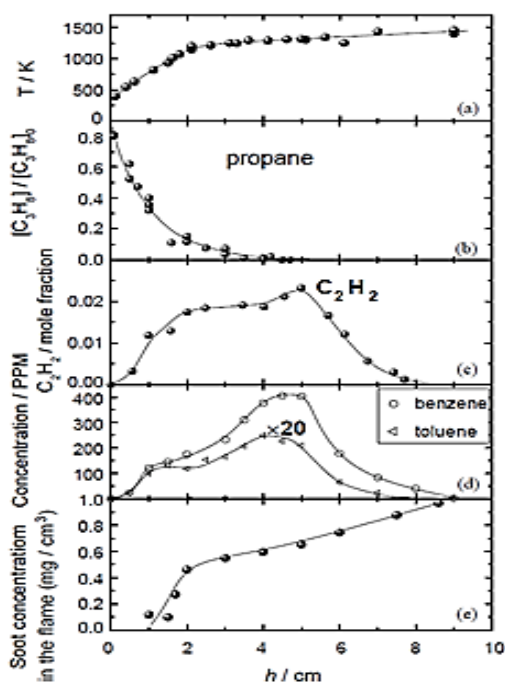


Figure 1.24 Axial profiles of temperature, hydrocarbons and soot concentration [56].

このように、メタンやプロパンなどの鎖状の炭化水素燃料を用いた拡散火炎内では、燃料が酸素不足の状態では熱分解することで Soot の広義の前駆物質であるアセチレン等に分解される。そして、このアセチレンが成長することでベンゼンが生成されることが明らかにされている。

燃料に対して必要な空気が十分に混合された不輝炎では、火炎帯においてアセチレンが生成されていない。また、アセチレンだけでなくベンゼンについても生成されていない。一方輝炎を形成する拡散火炎では、火炎帯よりも内側の酸素不足の高温領域でアセチレンおよびベンゼンが生成されている。このような輝炎および不輝炎の結果から、熱



分解によって生じるアセチレンは Soot 生成に重要な化学種であり，Soot の広義の前駆物質と考えられている。

### (3) アセチレンの熱分解とベンゼン環の形成

Richter ら[57]はアセチレン-酸素予混合火炎中の化学種濃度について実験と数値計算の比較を行った。図 1.25 に示すように，酸素が存在するアセチレン予混合火炎中では OH ラジカルや  $\text{CH}_3$ ，HCO が多量に生成される。アセチレンは酸素と反応することで OH や HCO を生成し，OH はアセチレンと反応することで  $\text{CH}_3$  を生成する[57]。また， $\text{CH}_3$  は O と反応することで HCHO と H を生成する[58]。これらのことから，酸素だけでなく OH や O ラジカルが存在すると酸化によってアセチレンが消費され，HCHO や HCO などを生成することでアセチレンが生じにくくなることが明らかにされている。

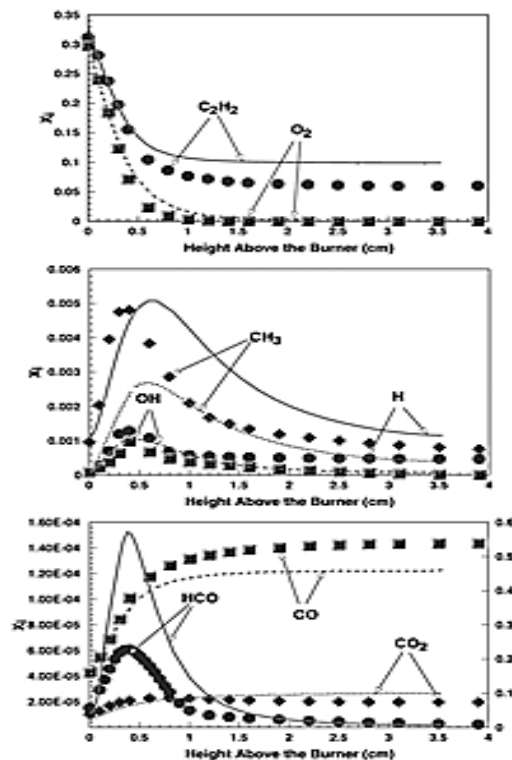


Figure 1.25 Comparison between experimental mole fraction profiles and model predictions in a fuel-rich acetylene/oxygen/argon flame [57].

Warnatz ら[59]はアルカン、アルケン、アセチレン火炎を用いて炭化水素の酸化反応の経路を調査した。CH<sub>4</sub>やC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等の反応経路を図1.26に示す。炭化水素燃料の熱分解によってアセチレンが生じるが、アセチレンはOHラジカルによる酸化によってホルムアルデヒドを生成し、最終的にCOとなって消滅する。また、アセチレンはOラジカルによってCOやCO<sub>2</sub>となって消滅する。このように、炭化水素燃料の熱分解によってSootの広義の前駆物質であるアセチレンが生じたとしても、OやOHラジカルによって酸化されることでCOやCO<sub>2</sub>となりベンゼンへと成長しない場合がある。

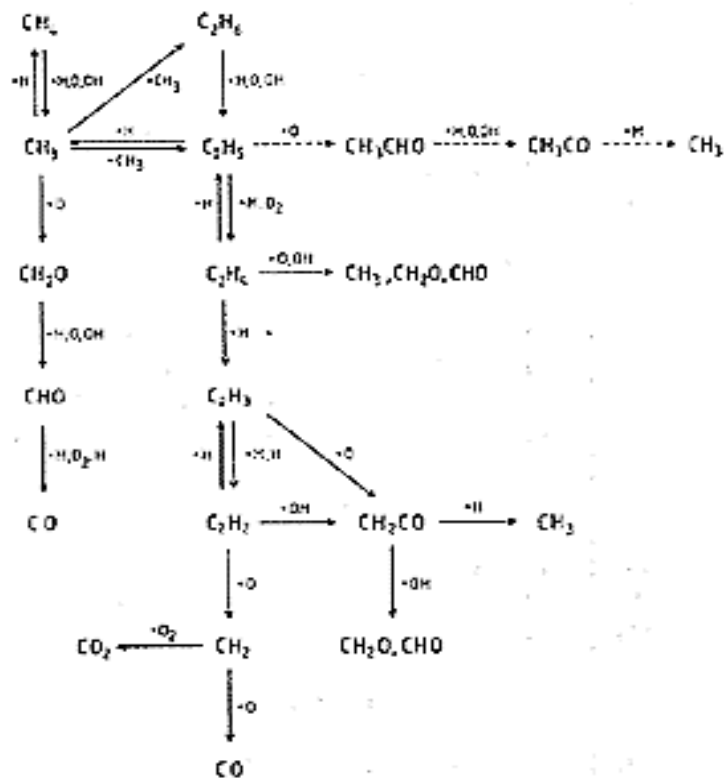


Figure 1.26 Mechanism of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oxidation [59].

Stein ら[60]や Miller ら[61]はアセチレン以外の物質によってベンゼンが生成される結果を示している(図1.27)。Stein らの1,5-ヘキサジインの熱分解の研究では、共鳴安定化ラジカルであるプロパルギルラジカル(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)同士の再結合反応によってベンゼンを生成する経路が明らかにされている。このように、Sootの広義の前駆物質であるアセチレンの生成を経由せず、アセチレンを必要としないベンゼンの生成経路も存在する。

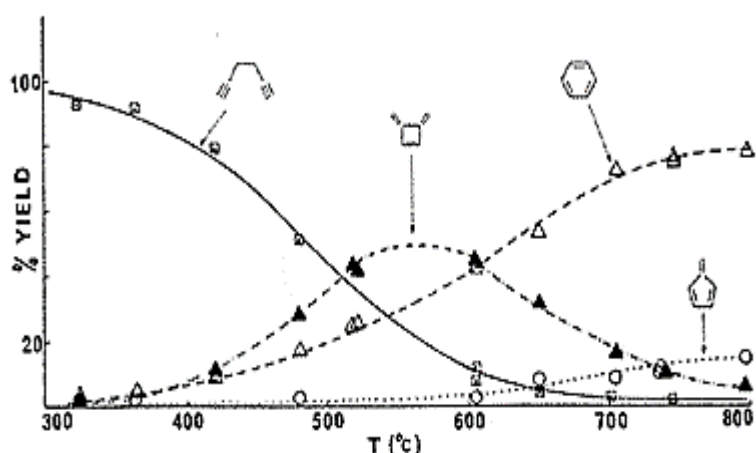


Figure 1.27 Product distributions in low pressure pyrolysis experiments [60].

#### 1.4.4 燃料種による熱分解の相違

##### (1) 鎖状炭化水素と芳香族炭化水素の熱分解の相違

本節 3 項に示した研究例に用いられている一般的なガス燃料のメタンやプロパンは、鎖状の炭化水素燃料である。これらの鎖状の炭化水素は酸素不足の領域で熱分解することで燃料よりも炭素数の少ない炭化水素を生じる。そして、熱分解によって生じた炭化水素は重合によって Soot の広義の前駆物質であるベンゼンへと成長する。

実用の液体燃料である軽油は様々な炭化水素が混合されている。軽油中の大半の成分は鎖状の炭化水素であるが、燃料中にはわずかに芳香族炭化水素も含まれている。芳香族環を有する炭化水素は熱分解によって芳香族環が崩壊し、燃料よりも炭素数の少ない鎖状の炭化水素を生じる。衝撃波管を用いたベンゼンの熱分解の実験[62]により、ベンゼンが熱分解すると  $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  が多量に生じる結果が得られている (図 1.28)。酸素が十分に存在する場合は、これらの鎖状の炭化水素が酸素によって酸化され、 $CO_2$  や  $H_2O$  を生成して消滅する。酸素が十分に存在しない場合は、熱分解によって生じた鎖状の炭化水素が重合し、再びベンゼン環を形成する。

このように、鎖状の炭化水素燃料と環状の炭化水素燃料では熱分解による芳香族環の崩壊の有無が異なる。しかし鎖状、環状どちらの炭化水素燃料においても、燃料は熱分

解によって鎖状の炭化水素へと分解され、その後の重合によってベンゼン環を形成する過程は類似している。このことから、熱分解後に生じた炭化水素がベンゼン環の生成を經由する過程は、燃料の種類に関わらず同じである。

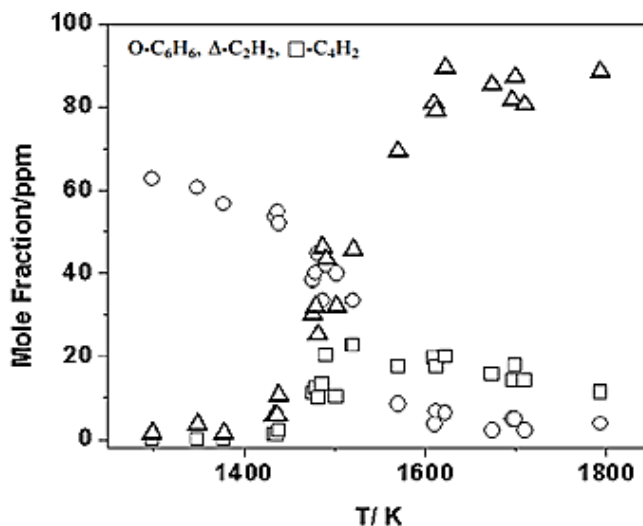


Figure 1.28 Product distribution in the pyrolysis of benzene [62].

(2) 鎖状炭化水素と芳香族炭化水素を含む燃料の熱分解後の生成物

Furuhata ら[63]はプロパン-空気層流拡散火炎を用い、火炎中の芳香族炭化水素の濃度を測定した。図 1.29 に示すように、火炎内ではベンゼンおよびトルエンの濃度が他の芳香族炭化水素よりも高い。これは前述したように、プロパンの熱分解によって生じたアセチレンなどの炭化水素によって単環の芳香族炭化水素が生成されているためである。ベンゼンおよびトルエンは PAH から Soot への遷移領域の直前で最も濃度が高くなり、2 環のナフタレンや 3 環のフルオレンの濃度も増加している。これらの炭化水素は Soot への遷移領域で濃度が低下するが、遷移領域付近では 4 環 PAH のピレンが検出されはじめる。このように、プロパン火炎中では単環芳香族炭化水素が生成され、火炎下流に行くにしたがって徐々に多環化し、比較的炭素数の大きいピレンのような PAH が Soot へと遷移している。

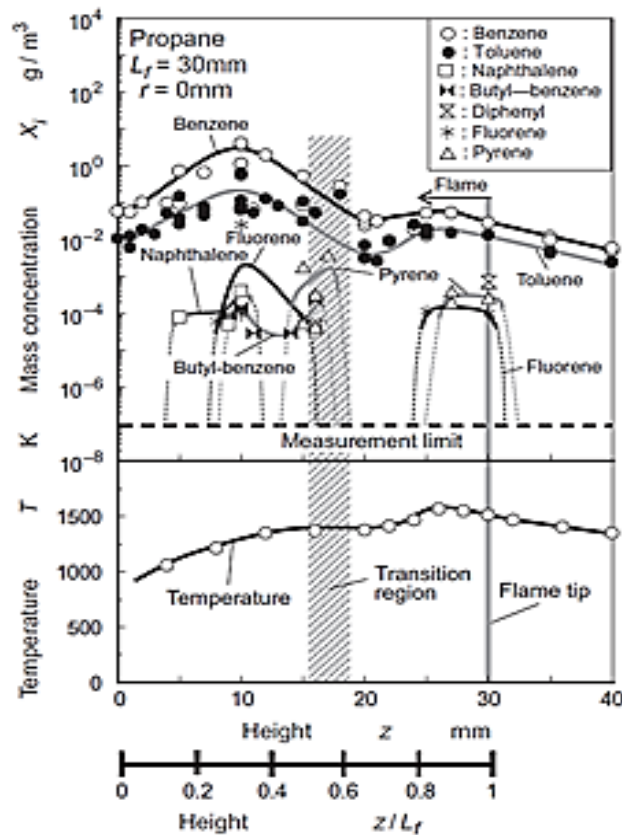


Figure 1.29 Axial distribution of aromatic molecules [63].

小林ら[64]は液体燃料である軽油を用い、層流拡散火炎内の炭化水素濃度の測定を行った。火炎中の炭化水素濃度の結果を図 1.30 に示す。なお、図中の斜線部は PAH から Soot への遷移領域である。軽油を用いた場合においてもプロパン火炎と同様に、ベンゼンの濃度が他の炭化水素よりも高い。ベンゼン、トルエン、ナフタレンおよびブチルベンゼンの濃度のピークはおおよそ同じ位置 ( $z = 2$  mm) であるが、ビフェニルは  $z = 5$  mm、フルオレンは  $z = 10$  mm、ピレンは  $z = 15$  mm であり、PAH の炭素数が大きくなるほど濃度のピークの位置は火炎の下流側となる。このことから軽油を用いたプール火炎内においても、熱分解によって生じた炭化水素によってベンゼンやトルエンが生成され、これらの単環の芳香族炭化水素が徐々に多環化することで炭素数の大きな PAH へと成長し、Soot へと遷移していることが分かる。

軽油中に含まれる大半の成分は鎖状の炭化水素であるが、わずかに芳香族炭化水素も含まれている。プロパンと軽油で燃料成分は大きく異なるが、どちらの拡散火炎におい

でもベンゼン環が形成された後の反応は類似していて、ベンゼン環が徐々に多環化することで PAH へと成長した後 Soot へと遷移している。このように炭化水素が PAH および Soot へと成長する過程において、ベンゼンが PAH や Soot 生成の起点になっている。

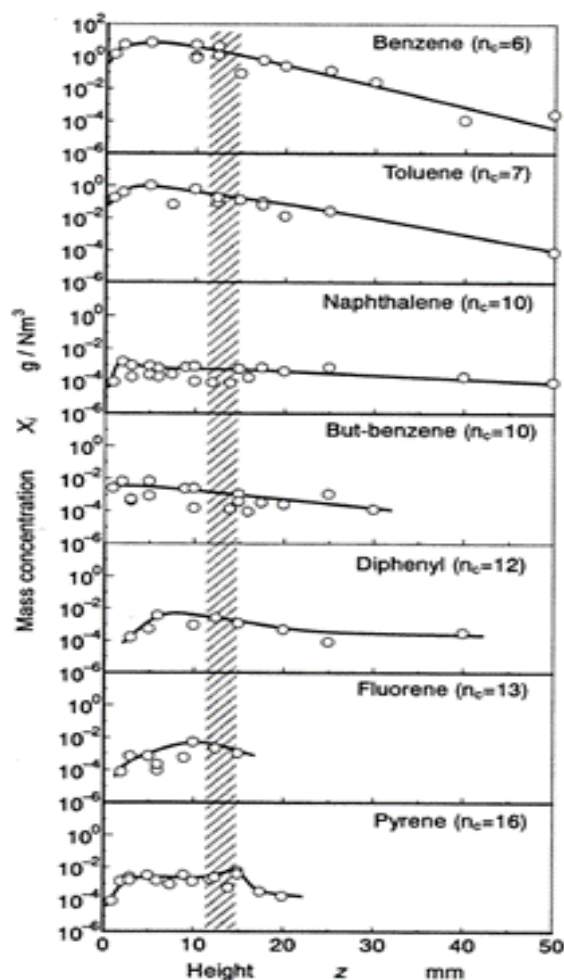


Figure 1.30 Axial distribution of aromatic molecules [64].

#### 1.4.5 単環芳香族炭化水素および PAH の生成

Laskin ら[65]や Kern ら[66]は衝撃波管を用いてベンゼンの熱分解を行い、生成された炭化水素を測定した。Laskin らはベンゼンの熱分解によって  $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  等の炭化水素が多量に生じることを示した。また、Kern らは高温条件ほど  $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  の生成が増加することを示した。単環芳香族炭化水素の中で最も構造が単純なベンゼンは、図 1.31 に示すように標準ギブス生成自由エネルギーが低く安定している[67]が、ベンゼン

の熱分解によって生成される C2~C4 程度の炭化水素はベンゼンよりも不安定である。

これらのことから、ベンゼンは二種類の役割を有すると考えられる。第一の役割は、熱分解によってベンゼンよりも炭素数の小さな炭化水素ラジカルを生成することである。第二の役割は、ベンゼンの芳香族環が崩壊せずにそのまま存在し、PAH の核となることである。ベンゼンの熱分解によって生成された C2~C4 の炭化水素(第一の役割によって生成)は、芳香族環が崩壊していないベンゼン(第二の役割のベンゼン)から水素を引き抜き、炭化水素の付加反応によってビフェニルやナフタレン等の 2 環 PAH を生成すると考えられる。ベンゼンやビフェニルを中心とした PAH の一般的な生成メカニズムを以下に説明する。

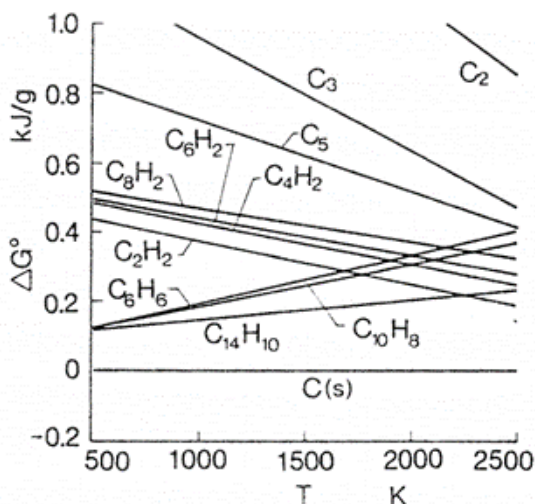


Figure 1.31 Gibbs free energies of hydrocarbons [67].

#### (1) 単環芳香族炭化水素の生成経路

Soot の広義の前駆物質であるベンゼンは、炭化水素燃料が熱分解することで生じるアセチレンなどの炭素数の少ない炭化水素から生成されたと考えられている。Frenklach と Wang らは、アセチレンおよびエチレン火炎内に生じる芳香族炭化水素および Soot に関して実験と数値計算を用いて調査した。そして、鎖状の炭化水素から芳香族炭化水素に成長する主要な反応経路として、 $n\text{-C}_4\text{H}_3$  や  $n\text{-C}_4\text{H}_5$  にアセチレン  $\text{C}_2\text{H}_2$  が付加することでフェニルおよびベンゼンへの環化反応が生じる経路を示した [48][68][69]。図 1.32 に Frenklach らが提案した HACA (Hydrogen abstraction carbon

(acetylene) addition) メカニズムによる芳香族炭化水素の生成過程を示す[70]. HACA メカニズムは, ①第三体により炭化水素から水素が析出, ②形成されたラジカル部位にアセチレン分子が付加する, という二つの主要な反応を繰り返すことで単環の芳香族炭化水素が形成される反応経路である. HACA メカニズムは単環芳香族炭化水素が形成されるまで進行する.

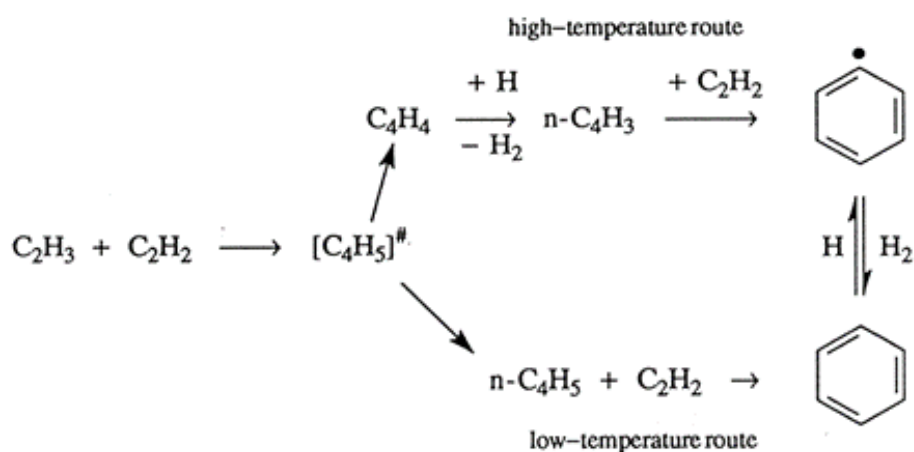


Figure 1.32 Formation of the first aromatic ring [70].

鎖状の炭化水素から芳香族炭化水素に成長する主要な反応経路として, プロパルギルラジカル ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ) による反応経路も提案されている. プロパルギルラジカルは  $\text{CH}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_2$  の反応によって生成される. 共鳴安定化ラジカルであるプロパルギルラジカルは高温場で酸化反応の進行が遅いため, 図 1.33 の反応によって単環芳香族炭化水素が生成されるとされている[60][61]. このように, プロパルギルラジカルの二量化反応によってベンゼンが生成される経路も存在する.

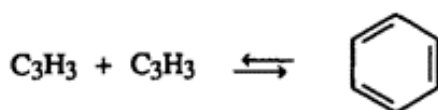


Figure 1.33 Formation of the first aromatic ring.



## (2) 多環芳香族炭化水素の生成経路

単環の芳香族炭化水素は重合を繰り返すことでより炭素数の大きな PAH に成長することが知られている。単環の芳香族炭化水素から PAH への成長については、Frenklach らによってアセチレンの付加によるナフタレン形成プロセス（追加の HACA メカニズム）が提案されている[68][71]。図 1.34 に追加の HACA メカニズムを示す、この反応経路はベンゼンからの水素の引き抜きおよびアセチレンの付加反応によって徐々に多環化する反応経路である。

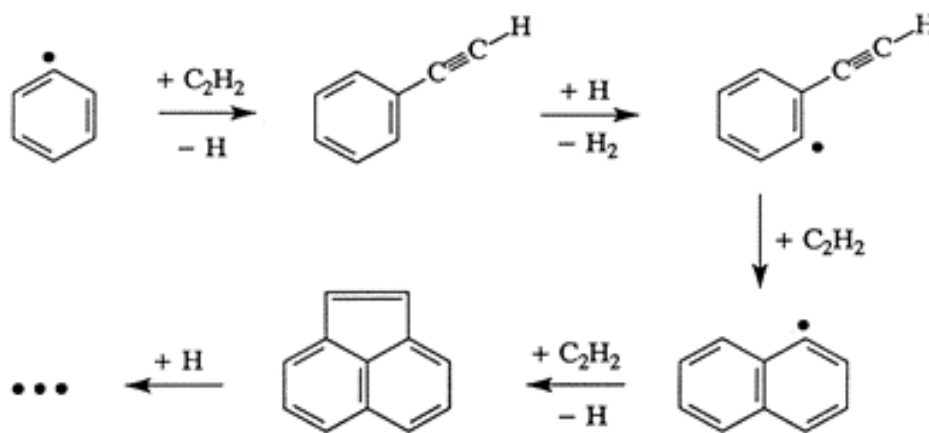


Figure 1.34 H-abstraction- $C_2H_2$ -addition reaction pathway of PAH growth [68].

Frenklach ら[49]は高温でのベンゼンの熱分解では別の PAH 生成経路も提案している。反応経路を図 1.35 に示す。この経路では、ベンゼンの熱分解によってフェニルラジカルが形成され[65]、フェニルラジカルとベンゼンが反応することでビフェニルが形成される[72]。

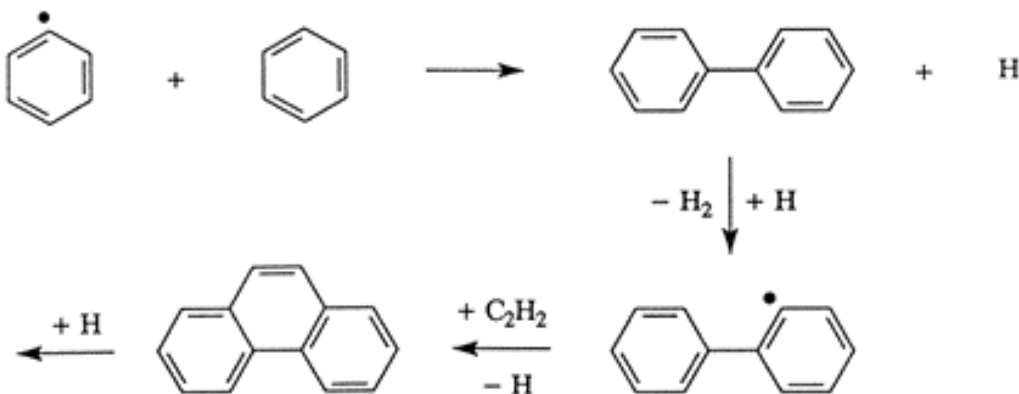


Figure 1.35 PAH growth initiated by aromatics condensation [49].

2環のナフタレンおよびビフェニルを生成した後も，図 1.34 および図 1.35 に示した追加の HACA 反応は進行する．図 1.36 はフェナントレンから benzo[ghi]perylene (6環)への PAH の成長経路である[70]．フェナントレンの水素の引き抜きが生じる場所によって2つの経路に分かれるが，水素の引き抜きおよびアセチレンの付加が進むことで benzo[ghi]perylene まで PAH は成長し，さらに多環化が進行する．

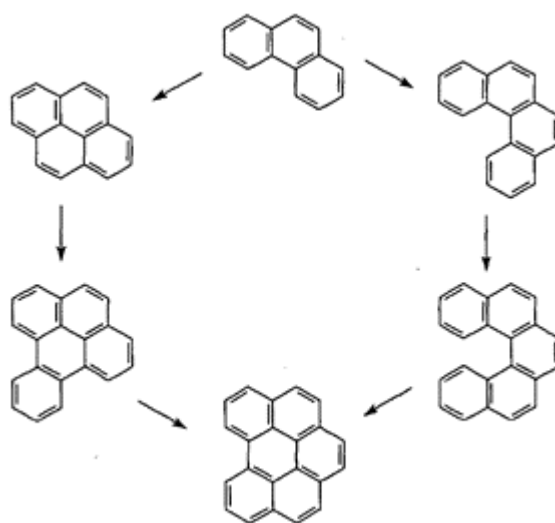


Figure 1.36 PAH growth initiated by aromatics condensation [70].

### (3) 5員環が関与するメカニズム

Marinov ら[73-75]は HACA メカニズムとは異なる PAH 成長プロセスを提案している．反応経路を図 1.37 に示す．Frenklach らのナフタレン生成経路と異なるのは，反応に酸素が関与している点である．Marinov らの反応経路ではフェニルラジカルと酸素の反応によってシクロペンタジエニルラジカル ( $C_5H_5$ ) が形成され，2つのシクロペンタジエニルラジカルの反応によってナフタレンが形成される．さらに，ナフタレンは酸素との反応によってインデニルラジカル ( $C_9H_7$ ) を形成し，シクロペンタジエニルとの反応によってフェナントレンを形成する．Marinov らは，シクロペンタジエニルラジカルやインデニルラジカル等の5員環を有する炭化水素が PAH 生成に強く寄与することを示している．このことから，酸素の存在する条件下ではアセチレンの付加反応よりも酸素の付加反応が重要になると考えられている．

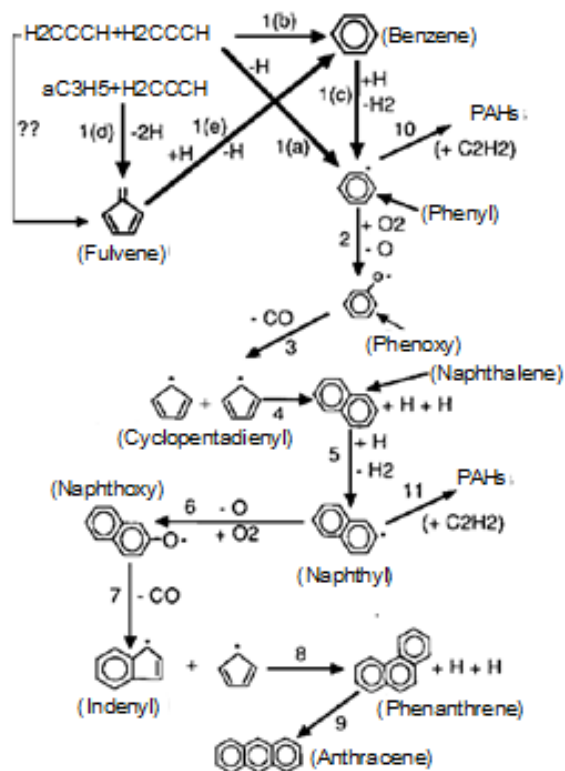


Figure 1.37 Reaction pathway diagram [75].

#### (4) PAC メカニズム

Shukla ら[76-80]は炭化水素の熱分解および PAH の生成を調査し、フェニル生成を経由するプロセスが PAH を急速に成長させる役割を果たしていることを示唆した。Shukla らは Phenyl addition cyclization (PAC) メカニズムを提案し、HACA メカニズムと合わせた反応経路 (図 1.38) を示した。図 1.38 の反応経路図の矢印は PAC メカニズムを示し、破線の矢印は追加の HACA メカニズムを示している。図中の数字は対応する種の質量数である。また、PA はフェニルの付加を表し、PAIC はフェニルの付加とそれに続く異性化と環化を表している。Shukla らは PAC メカニズムが炭素数の大きな PAH への成長を促進する非常に効率的な反応経路であることを示している。また、HACA メカニズムでは対照的な形の 7 環 PAH (コロネン) を作るが、PAC メカニズムでは対照的な形の PAH を生成できないことを示している。

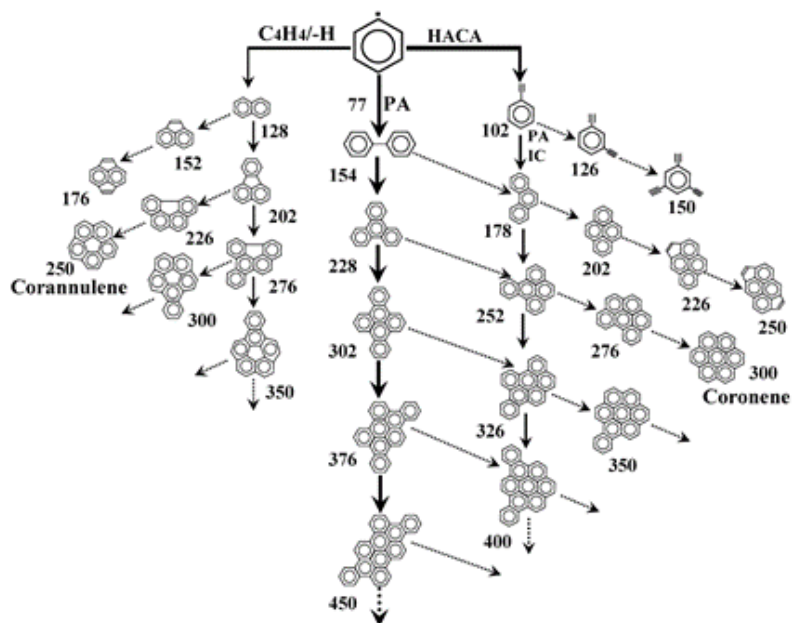


Figure 1.38 PAC and HACA reaction pathway [77].

## 1.5 PAH 生成に関する研究

### 1.5.1 拡散火炎を用いた PAH 生成に関する研究

内燃機関の燃焼場を対象とした  $\phi$ -T マップや, Dec ら[29]の噴霧燃焼モデル, 相澤ら[35]の噴霧火炎内の Soot および PAH の測定結果から, 噴霧火炎の着火後の 850 K~1,600 K かつ当量比が 2~3 付近の低温低酸素領域で Soot の前駆物質である PAH が生成していると考えられる. そして Soot 核は 1,600 K 以上の温度領域で形成され, 成長が進行していると考えられる. 相澤ら[37]は, 雰囲気温度および酸素濃度条件によってディーゼル火炎内の PAH の多環化過程が変化することを明らかにしたが, 火炎内の PAH の分子構造は特定できておらず, PAH 生成および多環化の反応経路は不明である.

拡散火炎を対象とした基礎研究では[41][63][64][81-85], 火炎中における PAH の挙動と, PAH から PM への遷移過程の調査が行われている. 小林ら[41][64][81-83]は, LIF および LII 法を使用して拡散火炎中の PAH および Soot の測定を行った. 図 1.39 はベンゼンおよびヘキサン火炎の等温線, LIF および LII 画像によって推定される遷移領域, 火炎中心軸上の温度分布の結果[41]である. 小林らは, ベンゼンおよびヘキサン火炎共に PAH から Soot へ遷移する領域の温度は 1,150~1,200 Kであることを示した.

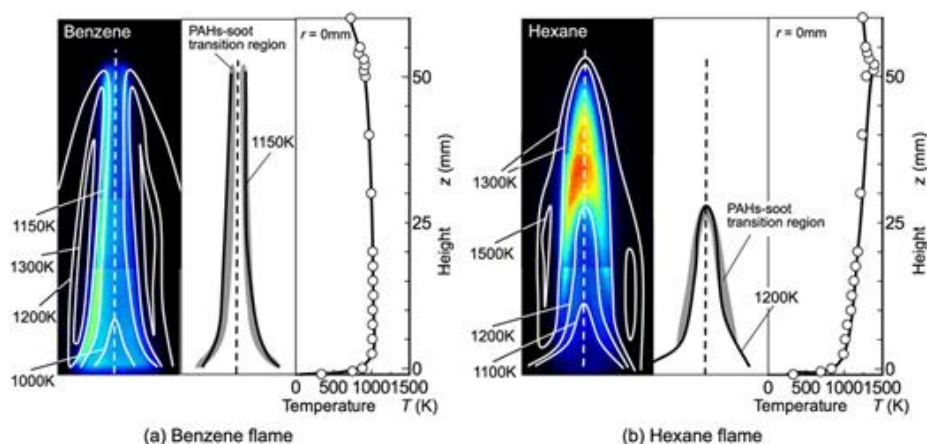


Figure 1.39 LIF and LII image [41].

また、軽油を用いたプール火炎を対象とした実験[81]では、レーザ光の照射により生じた蛍光スペクトルから火炎内の PAH の炭素数の推定が行われている。図 1.40 の上段は火炎内の炭素数を示し、下段は PAH 蛍光と LII 発光の強度変化を示す。PAH が生成され始める温度は約 1,000 K であり、このときの炭素数は 10~20 であることから、ナフタレンやアントラセンなどの 2 環、3 環 PAH が存在すると推定される。また、プール火炎内で PAH が Soot へと遷移する領域の温度は 1,150~1,200 K であり、このときの炭素数は 15~25 程度であることから、コロネン（炭素数 24）等の PAH が Soot 形成領域の直前で形成されていると推定できる。

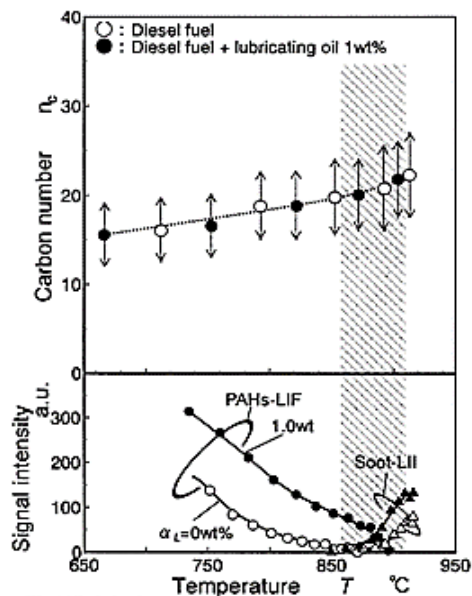


Figure 1.40 Relation between PAHs carbon number and temperature [81].

小林ら[82]はプロパン層流拡散火炎内の PAH および Soot を LIF 法, LII 法およびガスクロマトグラフィによる分析によって測定し, Soot への遷移領域の前後においてフルオレンやピレンが存在していることを示した. また, PAH から Soot への遷移領域の温度は, 火炎長さに関わらず約 1,200 K であることを示した.

座間ら[42]は LIF 法および LII 法を用いてプロパン層流拡散火炎内の Soot 発光強度と酸素濃度を測定した. 火炎長さ  $L_f = 30$  mm におけるプロパン火炎中の Soot 発光強度と酸素濃度の分布の結果[42]を図 1.41 に示す. 座間らの実験結果によると, PAH が生成され始める位置における火炎内の酸素濃度は, 雰囲気酸素濃度や火炎形状によらず約 2% である. また, PAH から Soot への遷移領域は約 3% 程度である. このように, PAH 生成領域および Soot への遷移領域は火炎周囲の酸素濃度には影響されない. 拡散火炎の内部では温度と酸素濃度が反応の進行に伴い変化するが, 座間らの研究結果では雰囲気温度の影響については明らかにされていない.

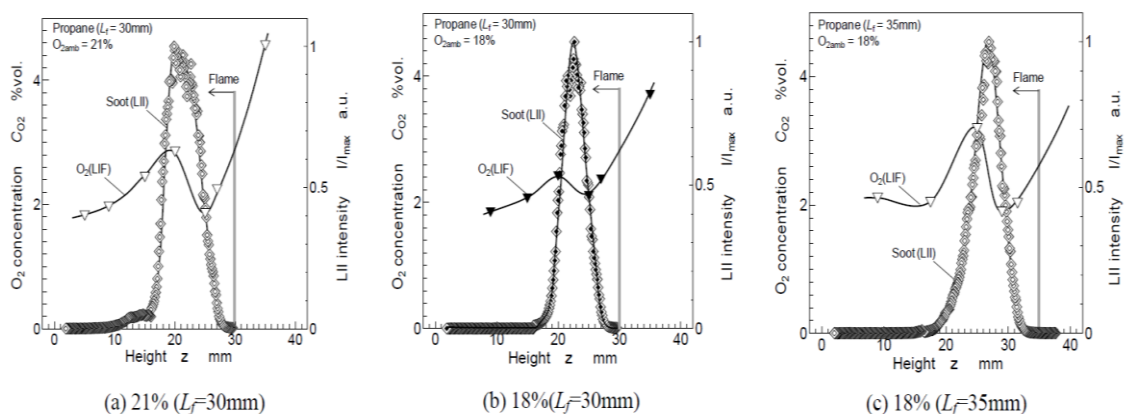


Figure 1.41 Relationship between  $O_2$  concentration and LII intensity [42].

これらの拡散火炎を用いた基礎研究の結果から, PAH は約 1,000 K で生成され, 1,200 K 以上の温度で Soot が生成されることは明らかである. しかし拡散火炎内で測定された PAH が, 1,200 K 付近の遷移領域において Soot へと遷移する反応経路の詳細は明らかになっていない. 言い換えれば PAH 生成および Soot への遷移は低温かつ低酸素濃度の領域で生じていることは明らかであるが, その詳細は不明である. PAH から Soot 核への成長に関して, 多くの研究では Soot 核へと遷移する最終的な PAH はピレンで

あるとして取り扱われてきたが[86-88], ピレンではなくコロネンやさらに多環の PAH が最終的な PAH であるという提案もされている[89][90]. 炭化水素燃料が Soot 粒子を生成するまでの過程について, Soot 生成メカニズムは様々なプロセスがいままでに提案されているが, 一般的に総括的なモデルで扱われていて, 温度や酸素濃度による影響の詳細は不明である.

### 1.5.2 衝撃波管を用いた PAH 生成に関する研究

衝撃波管を用いた研究において, 高温でのベンゼンの化学反応は PAH や Soot の形成に大きな影響を与える[91-102]ことが示唆されている. また, Bohm ら[103]はベンゼンの熱分解を調査し, PAH の形成過程で支配的な生成物は高温条件と低温条件で異なることを示唆した.

Frenklach らによる衝撃波管を用いた基礎研究[44]では, ベンゼンなどの炭化水素燃料の熱分解によって排出される Soot 量は酸素の付加によって減少する結果が示されている. しかし, 温度および圧力の低い条件下では, 酸素の付加によって Soot の排出量が増加する結果も示されている. Soot 粒子の生成および成長には前駆物質である PAH が不可欠であることを考慮すると, Frenklach らの結果は Soot 生成過程で支配的な PAH が酸素および温度条件によって変化したことが原因であると考えられる.

### 1.5.3 反応流動管を用いた PAH 生成に関する研究

Hou ら[104]は内径 5 mm, 長さ 660 mm, 加熱炉長さ 254 mm の反応流動管を用いベンゼンの熱分解を行った. Hou らは, 混合気のキャリアガスにヘリウムを用い, ベンゼンの濃度はヘリウムの 1 %として実験および数値計算を行った. その結果, 低温ではビフェニルと水素の生成が主要な反応であることを示した.

Shukla ら[77]は内径 14 mm, 長さ 560 mm, 加熱炉長さ 220 mm の反応流動管を用いてベンゼン-アセチレン混合気を熱分解し, 生成された炭化水素を飛行時間形質量分析計 (Time of flight mass spectrometer: TOF-MS) によって測定した. 実験には, ベンゼン 40 %-ヘリウム 60 %の混合気と, ベンゼン 20 %-アセチレン 20 %-ヘリウム 60 %の混合気の二種類が使用された. 図 1.42 に示すように, Shukla らは 1,140 K~1,473 K



の低温範囲でベンゼンの熱分解を行い、アセチレンの有無がベンゼンから生成される PAH に及ぼす影響を調査した。そして、低温領域における PAH の形成過程ではフェニルが重要な生成物であることを示した。

Hou らや Shukla らの研究に用いられた反応流動管は内径が小さく、熱分解後の生成物である PAH などが壁面へ付着している可能性がある。また、これらの研究では酸素による影響は考慮されておらず、低温領域において酸素が PAH 生成量や生成経路に及ぼす影響は明らかにされていない。

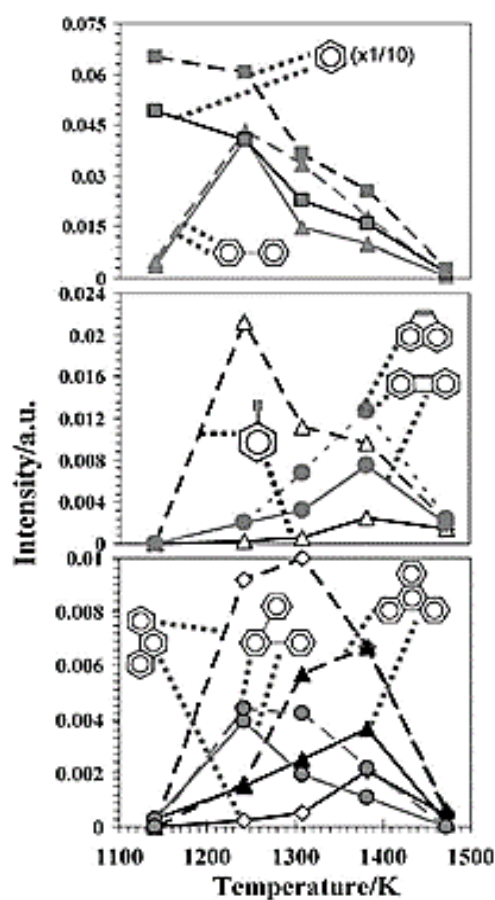


Figure 1.42 Temperature dependent variation in the intensities of dominant species observed in the pyrolysis of benzene (solid line) and benzene/acetylene mixture (dotted line)[77].



## 1.6 PAH および Soot の基礎研究の進展と現状の問題点

本章 4 節に示したように、メタンやプロパン、ベンゼンなどの構造の単純な炭化水素燃料は熱分解によって様々な炭化水素へと分解される。多くの研究によって炭化水素燃料の熱分解によって生じる物質の中で安定成分である  $\text{CH}_4$  や  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  などがガスクロマトグラフィによって検出され、これらの化学種の生成の概要が明らかにされてきた。その後、LIF などのレーザを用いた計測方法の進歩により熱分解によって生じる物質の中で不安定成分である O や OH などのラジカルが直接計測可能となったことで、O や OH ラジカルが Soot の広義の前駆物質であるアセチレンの酸化反応に深く関わっていることが明らかにされてきたが、不安定成分の生成の概要は未だ不明な点が多い。

拡散火炎のように酸素が不足した領域での熱分解では、炭化水素燃料が炭素数の少ない炭化水素へと分解され、熱分解によって生じた炭化水素はその後の重合によってベンゼンを形成する。火炎中に存在する化学種に関して様々な計測が行われ、ベンゼンの重合過程においてビフェニルやナフタレン、ピレン、コロネンといった様々な PAH が生成されることが明らかにされてきた。しかし、ベンゼンの重合過程で生成される様々な PAH の中で Soot の前駆物質として重要な役割を果たす PAH は特定されていない。

衝撃波管を用いた実験によって得られる各化学種の濃度の時間変化から、各素反応の反応速度定数を求めることができる。近年では、数値計算コードが汎用化されたことで、化学反応を数値計算で模擬することが可能となった。これにより、本節 4 項に示した Frenklach らによる追加の HACA メカニズムや、Marinov らによる 5 員環の生成を経由するメカニズム、Shukla らによる PAC メカニズムなどが提案され、様々な反応経路によって PAH が生成されていることが明らかにされてきた。

内燃機関に用いられる軽油などの実用燃料は数百におよぶ炭化水素からなる混合物であるため、実用燃料の化学反応は非常に複雑になる。実用燃料の熱分解および PAH の生成に関して、ディーゼル噴霧火炎内の着火直後の燃料過濃領域で PAH が生成されることや、これらの PAH が火炎中で多環化し Soot へと遷移していることなど、着火に関しては詳細が明らかにされているが、PAH の分子構造やどのような反応経路によって多環化が進行しているかなどは不明である。

成分の詳細が不明な実用燃料の熱分解や PAH の生成を扱うため、数種類の炭化水素

の混合物を混合し実用燃料を模擬したサロゲート燃料を用いた研究が行われている。ディーゼル機関に用いるディーゼルサロゲート燃料は、セタン価が軽油と近くなる成分を選定することで軽油を模擬している。また、火花点火機関に用いるガソリンサロゲート燃料は、オクタン価と火炎伝播速度がガソリンと近い成分を選定することでガソリンを模擬している。このように、着火性や火炎伝播性などからサロゲート燃料が選定されているが、燃焼後に生成される PAH の成分については考慮されておらず、Soot の生成を支配する PAH の解析に適したサロゲート燃料としては選定が十分でない。

本章 3 節に示したように、内燃機関の燃焼場を対象とした研究によって、自由噴霧火炎では火炎中心領域で粒径が小さく数密度の高い Soot が生成され、粒径の小さな Soot は火炎先端周囲領域に輸送される間に粒径の大きな Soot へと成長することが明らかにされた。また、噴霧燃焼モデルや噴霧火炎内の Soot および PAH の測定結果から、噴霧火炎の着火後の低温領域（700 K～1,000 K 付近）で Soot の前駆物質である PAH が生成され、高温領域で Soot 核の形成および Soot の成長が生じていることが推定できる。このような内燃機関での Soot 生成を考慮すると、低温条件での熱分解や PAH 生成過程を明らかにする必要があるが、その詳細は不明である。これは、各素反応の反応速度定数を得るための衝撃波管を用いた素反応計測の実験が 1,000 K 以上の高温領域に集中していて、低温領域における熱分解や PAH 生成のデータの蓄積が不十分であるためである。また、内燃機関内の燃焼のように反応場の圧力が急激に変化する場合や、燃料自体に酸素が含まれる含酸素炭化水素燃料の熱分解の場合についても詳細は不明であり、これらの解析は今後の課題である。

基礎研究の進展により、反応場の温度が PAH や Soot の成長過程に影響を及ぼすことや、反応場の酸素濃度が PAH や Soot の生成量に影響を及ぼすことなどが明らかにされつつある。しかし、衝撃波管などの実験結果を基に提案された様々な化学反応モデル（HACA メカニズムや、5 員環生成のメカニズム、PAC メカニズムなど）による数値解析の結果は、それぞれの反応モデルによって酸素濃度や温度の影響が異なっていて、各反応モデルに依存した結果となる。そのため、PAH や Soot 生成に及ぼす酸素濃度や温度の影響の詳細は未だ不明である。

## 1.7 PAH および Soot の研究手法

PAH や Soot の研究手法は以下に示すように様々なものがある。

### (1) 予混合火炎を用いた研究

予混合火炎を用いた研究では気体燃料と空気をあらかじめ混合して燃焼させるため、当量比を制御して火炎を形成することが可能である。また、当量比条件に応じて高温で燃焼させることが可能である。しかし、青炎を形成する予混合火炎からは PAH や Soot は生成されない。

### (2) 拡散火炎を用いた研究

拡散火炎は燃料と空気の境界で燃焼が生じ、輝炎を伴う火炎が形成される。輝炎を形成するため、火炎から排出される Soot や PAH の捕集は容易である。火炎を形成することで 2,000 K 程度の高温での実験を行うことが可能であるが、火炎中の酸素濃度の制御は困難である。

### (3) プール火炎を用いた研究

プール火炎は燃焼皿内の液体燃料に点火することで形成され、常温で液体の燃料であっても火炎を形成することが可能である。火炎から液体燃料表面にふく射や対流によって熱が伝わることで液体燃料の蒸発が生じ、気化した燃料が空気と混合しながら火炎を形成する。形成される火炎は拡散火炎であるため、PAH や Soot が多く排出される。

### (4) 内燃機関を用いた研究

実際の内燃機関から排出される PAH、Soot 量を測定することが可能である。しかし内燃機関の諸元や容器の形状、実験条件によって火炎構造が変化するため、燃焼現象が複雑となる。また、排出された PAH や Soot の捕集は可能であるが、燃焼室内での PAH や Soot の捕集はできず、PAH の成長過程や Soot 核形成、表面成長過程についての詳細な調査を行うことができない。

### (5) 衝撃波管を用いた研究

衝撃波管は、長い管の中に薄い破裂膜を設置し、破裂膜を境に高圧部と低圧部に分ける。高圧部には水素やヘリウムなどの分子量の小さなガスを封入し、低圧部には試料ガスを封入する。撃針あるいは圧力差によって破裂膜が破られることで、高

圧ガスと低圧ガスの接触面は時間経過に伴い低圧側に移動し、衝撃波を発生させる。この衝撃波によって試料ガスの温度および圧力は急速に上昇し、反応が進行する。衝撃波管は試料ガスの濃度や充填圧力を変えることで、温度や酸素濃度、希釈率を制御し、PAH や Soot の捕集を行うことが可能である。しかし、衝撃波背後の高温部の伝搬している領域の持続時間が短いため、急速に進行する高温での反応研究には役立つが、目的とする温度領域での持続時間を長く維持することができないため、反応の進行の遅い低温での反応研究にはあまり役立たず不向きである。

#### (6) 反応流動管を用いた研究

反応流動管は長い管の中に試料ガスを一定流量で供給し、管の外側に配置した加熱炉（あるいはバーナー等）によって試料ガスの温度が上昇することで反応が進行する。供給する試料ガスの濃度や希釈率、加熱炉の温度を制御し、PAH や Soot の捕集を行うことが可能であるが、圧力の高い条件での実験は困難である。

#### (7) 素反応に基づく数値計算

素反応に基づく数値計算の研究では、炭化水素燃料が酸素と反応し、二酸化炭素や水、炭化水素へと変化する総括反応について、素反応モデルを用いて反応速度の算出を行う。反応速度は各化学種の濃度によって決まり、反応の進行に伴い濃度が増加するため、反応速度は時間の経過とともに変化する。各素反応の正反応および逆反応に対して、温度の指数関数（修正アレニウス関数）を与えて、並列に時間積分してゆくことで反応速度や反応量を計算する。数値計算では、様々な計算条件（温度、圧力、化学種濃度など）で計算を行うことが可能である。また、反応経路や、各素反応への温度および濃度の寄与を計算することが可能である。主に気体の化学反応について計算を行うため、PAH 生成機構の調査に有効である。しかし、数値計算結果の裏付けには実験データが必要である。

## 1.8 研究目的

内燃機関からの PM 排出低減のため、PAH や Soot 生成に関する多くの研究は高温領域を対象に行われてきた。ディーゼル噴霧燃焼では着火直後の 700 K~1,000 K 程度の低温領域で Soot の前駆物質である PAH が生成され、高温領域で PAH が Soot へと成長している。したがって Soot の生成過程を詳細に把握するためには、高温領域だけでなく低温領域について明らかにする必要がある。また、ディーゼル噴霧燃焼では様々な酸素濃度条件が存在するため、酸素濃度ごとの Soot 生成量や生成機構について明らかにする必要がある。しかし低温領域を対象とした Soot の研究は少なく、低温領域での炭化水素燃料の熱分解や Soot 生成量に及ぼす酸素濃度の影響については解明されていない。

酸素の量が十分でない領域では、炭化水素燃料は熱分解によって燃料よりも炭素原子数が少ない炭化水素へと分解される。そして、熱分解によって生じたアセチレンやプロパルギルラジカル等が重合することで単環の芳香族炭化水素であるベンゼンへと成長する。ベンゼンから PAH が生成される経路として、ベンゼンへのフェニルラジカル付加によるビフェニル生成経路や、アセチレン付加反応によるナフタレンの生成経路、5員環であるシクロペンタジエニルラジカルによるナフタレンの生成経路などが提案されている。このような様々な反応経路によって PAH の成長が進行し、多環化が進行した PAH は Soot 核へと遷移する。炭化水素燃料が Soot を生成するまでの過程の中で PAH の重合が進行することで Soot 核へと成長することから、Soot 核生成には PAH が必ず介在していて、PAH が Soot の前駆物質であることは明らかである。しかし、Soot の生成にどの PAH が大きな役割を果たしているかの詳細は未だ不明であり、環数の多い PAH 生成過程の詳細も明らかにされていない。

このように PAH は Soot の前駆物質であることから、Soot の生成過程を明らかにするためには高温領域だけでなく低温領域における PAH 生成過程に及ぼす酸素濃度の影響を解明することが重要である。また、ベンゼンは熱分解によって Soot の広義の前駆物質であるアセチレンを多量に生じるだけでなく、ベンゼン自体が PAH の核となると考えられる。これらのことから、Soot 生成過程においては、ベンゼンの熱分解と熱分解後の PAH の重合過程が重要であると考えられる。既往の研究を精査した結果、熱分解

については既往の研究で基本的な事項が明らかにされているため、熱分解後の PAH の重合過程の解明がこれからの研究として重要である。

これらのことから、本研究では図 1.19 に示した Soot 生成過程の中で、ベンゼンから PAH へと多環化が進行する過程に研究の焦点を当てることとした。そして Soot 生成過程に及ぼす酸素濃度と温度の影響を明らかにするため、低温領域でのベンゼン-酸素-窒素混合物中の PAH 生成量や生成過程を解明することを本研究の主要な目的とした。本研究では低温での実験が可能な装置を用いる必要がある。また、PAH 生成過程に及ぼす酸素および温度の影響を明らかにするため、酸素濃度および温度を独立して制御可能な実験装置である必要がある。これらを踏まえ、反応流動管を最も適した実験装置として採用することにした。また、PAH 生成の反応経路や、各素反応への温度および濃度の寄与を明らかにするためには実験的研究だけでは不十分であるため、素反応に基づく数値解析を併せて実施し、反応経路について検討を行うこととした。

## 1.9 本論文の構成

### 第 1 章 序論

既存の研究の内容を踏まえて本研究の目的を設定する。

### 第 2 章 実験および数値解析手法

本研究で用いた反応流動管実験装置や、ガスおよび PM の捕集および分析方法を示す。PAH の詳細な生成経路を調べるため、本研究では CHEMKIN による数値計算を行う。そこで、数値計算に用いるモデルおよび解析ソフトウェアの概要を示す。

### 第 3 章 希釈率や滞留時間と反応の進行

反応流動管を用いた実験では熱分解と酸化反応は加熱炉内で進行するが、加熱炉内の滞留時間がこれらの反応の進行に大きな影響を与えられられる。反応の初期段階と後期段階で同様の反応が進行しているとすれば、反応の初期段階のみの現象で反応全体を議論可能である。しかし、反応の初期段階と後期段階で別の反応が進行しているとすれば、それぞれを分けて議論を行う必要がある。そこで、滞留時間による化学反応への

影響を調べるため、反応流動管を用いた実験と簡単な反応モデルおよび CHEMKIN による数値解析によって最終ベンゼン濃度に対する滞留時間の影響を調べる。また、実験によって得られたベンゼンおよび PM の質量濃度の結果を用い、簡単な反応モデルを構築してベンゼンの熱分解の進行度を推定する。

#### 第 4 章 ベンゼンの熱分解および PM 生成に及ぼす温度および酸素の影響

酸素を含まないベンゼン-窒素混合気（無酸素条件）と酸素を含むベンゼン-酸素-窒素混合気（酸素付加条件）について、火炎の生じない低温領域（1,073 K～1,338 K）で熱分解を行い、反応後のベンゼンの質量濃度を測定する。熱分解後に残存したベンゼンの質量濃度から、ベンゼンの熱分解に及ぼす温度および酸素濃度の影響を明らかにする。

また、種々の当量比条件について、熱分解および重合反応によって生成された PM をフィルタ捕集し質量濃度の測定を行う。捕集した PM は、加熱処理を行うことで PM に含まれる低沸点の揮発性成分を除去し、Soot に近い PM の質量濃度を得ることが可能である。計測結果にもとづき温度および酸素濃度が PM 生成反応および生成量に及ぼす影響を解明する。さらに、ベンゼンの残存量と PM 質量濃度の結果から、消費されたベンゼン中の炭素がどの程度 Soot に変換されるかを明らかにする。

#### 第 5 章 ベンゼンの熱分解と PAH の生成

ベンゼンの熱分解後の生成物である PAH に着目し、反応後に安定成分として存在する代表的な PAH（2 環のナフタレン、ビフェニル、3 環のフェナントレン、アントラセン、4 環のピレン）の解析を行い、Soot 生成に関与する主要な PAH の化学種を解明する。PAH の質量濃度をガスクロマトグラフィによって測定し、単環芳香族から PAH への成長プロセスに及ぼす温度および酸素の影響を明らかにする。また、酸素の有無によって PM または Soot 質量濃度の増加と減少が急激に入れ替わる（濃度の谷）遷移温度は約 1,280 K であることから、この現象を、Soot 生成過程において支配的な中間生成物が温度および酸素濃度によって異なるために起きた現象と想定して検討を行う。

代表的な PAH の質量濃度の解析に加えて、ガスクロマトグラフィのクロマトグラムを 4 つの保持時間帯に分割し、1 環以下、2 環、3 環、4 環以上の PAH の総質量濃度を

それぞれ推定する。そして、PAHの総質量濃度と各PAHの質量濃度を比較し、Soot生成に支配的な役割を持つPAHがPAHの総質量濃度中に占める割合を求めてPAHの生成経路の考察を行う。また、熱分解によって消費されたベンゼン中の炭素のPAHへの変換率を求め、ベンゼンとPAHおよびSootの量的関係を明らかにし、PAHの成長に及ぼす温度および酸素の影響を考察する。

さらに、既存の5種類の気相反応モデルを用いてベンゼンおよびPAHの質量濃度のシミュレーション計算を行い、実験結果に対応する数値計算として妥当なモデルの選定を行う。また、選定した気相反応モデルを用いて滞留時間を変化させた場合の数値計算を行い、PAH質量濃度に及ぼす滞留時間の影響を明らかにする。

## 第6章 PAH生成経路の温度および酸素付加による変化

CHEMKINを用いた素反応計算を行い、PAHが多環化する主要な反応経路や各素反応への温度および酸素の影響を明らかにする。第5章で選定した化学反応モデルを用いて数値解析を行い、各素反応の化学反応速度と濃度から各化学種の生成率(Rate of production: *ROP*)を求める。そして、数値計算によって得られた生成率を用いて代表的なPAH(ビフェニル、ナフタレン、フェナントレン、ピレン)を生成する主要な3種類の経路を明らかにし、PAHの生成に及ぼす温度および酸素の影響を考察する。

## 第7章 総括

本論文を総括し、得られた知見を結論として述べる。



## 参考文献

- [1] 微小粒子状物質 SPM から PM2.5 へ, 日本自動車工業会, (2011).
- [2] J. H. Johnson, S. T. Bagley, L. D. Gratz, D. G. Leddy, A Review of Diesel Particulate Control Technology and Emissions Effects, SAE Paper 940233 (1994).
- [3] D. B. Kittelson, Engines and nanoparticles: a review, *Journal of Aerosol Science*, 29, No.5/6, (1998) 575-588.
- [4] Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection, ICRP Publication 66, *Annals of the ICRP* 24 (1-3), Elsevier Science Ltd., Oxford (1994).
- [5] 福津久美子, 吸入による PM2.5 の体内取り込みについて考えること, *エアロゾル研究* 29 (3) (2014) 200-205.
- [6] 自動車排出微粒子の評価手法の基礎と実践, 第5章, No.04-09 JSAE 講習会 (2016) 241-268
- [7] 自動車排出微粒子の評価手法の基礎と実践, 第6章, No.04-09 JSAE 講習会 (2016) 269-299.
- [8] 環境儀, 国立環境研究所の研究情報誌, No.64 (2017).
- [9] J. R. Brown, J. L. Thornton, Percivall Pott and Chimney Sweepers' cancer of the scrotum, *Br. J. Ind. Med.* 14 (1957) 68-70.
- [10] E. L. Kennaway, Further Experiments on Cancer Producing Substances, *Biochemical Journal*, 24 (1930) 497-504.
- [11] R. E. Waller, The Benzpyrene Content of Town Air, *British Journal of Cancer*, 6 (1952) 8-21.
- [12] 大久保智子, 瀬戸博, 大澤誠喜, 鈴木孝人, 加納堯子, ディーゼル排気ガスに暴露されたラット肺に残留する多環芳香族炭化水素, *東京衛研年報*, 39 (1988) 193-197.
- [13] 瀬戸博, 大久保智子, 鈴木孝人, 大澤誠喜, 池田真悟, 渡辺伸枝, 加納堯子, ディーゼルエンジン排気ガス暴露後のラット肺中の多環芳香族炭化水素及び炭粉量の変化, *東京衛研年報*, 41 (1990) 226-228.
- [14] H. Seto, T. Ohkubo, T. Kanoh, K. Koike, K. Nakamura, Y. Kawahara, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Lung, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 24

(1993) 498-503.

[15] 瀬戸博, 大久保智子, 齋藤育江, 竹内正博, 土屋悦輝, 鈴木重任, ヒト肺に蓄積した多環芳香族炭化水素および炭粉と環境要因について, 大気環境学会誌, 36 (2001) 1-12.

[16] 嵐谷奎一, 多環芳香族炭化水素分析に関する研究, 大気環境学会誌, 42 (2007) 143-161.

[17] 早川和一, 多環芳香族炭化水素類の挙動と毒性に関する研究-東アジアを中心に-, 大気環境学会誌, 47 (2012) 105-110.

[18] 小川忠男, ディーゼル排出ガスに及ぼす軽油性状の影響 (第1報) 軽油の分析・評価法の開発, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.32, No.2 (1997) 75-86.

[19] 秋山賢一, キャピラリーマルチディメンジョンガスクロマトグラフィーによる軽油中の芳香族分のタイプ分析, 分析化学, Vol.45, No.5 (1996) 441-446.

[20] H. Bockhorn, A Short Introduction to the Problem Structure of the Following Parts, Springer Series in Chemical Physics, Springer-Verlag, (1994) 1-7.

[21] W. R. Ware and P. T. Cunningham, Lifetime and Quenching of Anthracene Fluorescence in the Vapor Phase, J. Chem. Phys., 43 (1965) 3826-3831.

[22] 大内日出夫, 大井明彦, 青山兵五郎, ディーゼル機関の燃料組成の改善による排出物質の低減 (第1報)  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$ -NMR によるディーゼル燃料の構造解析, 石油学会誌, Vol.25, No.4 (1982) 205-212.

[23] 大井明彦, 青山兵五郎, 小淵存, 大内日出夫, ディーゼル機関の燃料組成の改善による排出物質の低減 (第2報) 単一成分炭化水素混合燃料を使用したときの排出物質特性, 石油学会誌, Vol.27, No.4 (1984) 303-312.

[24] 大井明彦, 青山兵五郎, 小淵存, 大内日出夫, ディーゼル機関の燃料組成の改善による排出物質の低減 (第3報) 分割試料混合燃料を使用したときの排出物質特性, 石油学会誌, Vol.27, No.4 (1984) 313-319.

[25] 大井明彦, 小淵存, 青山兵五郎, 大内日出夫, ディーゼル機関の燃料組成の改善による排出物質の低減 (第5章) 性状の異なる軽油留分の排出物質特性, 石油学会誌, Vol.29, No.2 (1986) 131-137.

- [26] 大井明彦, 松村明光, 佐藤信也, 小渕存, 斎藤郁夫, ディーゼル燃料の芳香族組成と粒子状物質排出特性について, 石油学会誌, Vol.42, No. 5 (1999) 352-358.
- [27] 塩路昌宏, 伊藤智, 山根浩二, 池上詢, 高速度撮影によるディーゼル機関の燃焼およびスート生成に関する研究, 日本機械学会論文集, 61 巻 581 号 (1995) 344-350.
- [28] Y. Aoyagi, T. Kamimoto, Y. Matsui, S. Matsuoka, A Gas Sampling Study on the Formation Processes of Soot and NO in a DI Diesel Engine, SAE Technical Paper 800254 (1980).
- [29] J. E. Dec, A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging, SAE Technical Paper 970873 (1997).
- [30] O. Kaario, E. Antila, M. Larimi, Applying Soot Phi-T Maps for Engineering CFD Applications in Diesel Engines, SAE Technical Paper 2005-01-3856, (2005).
- [31] T. Kamimoto, M. Bae, High Combustion Temperature for the Reduction of Particulate in Diesel Engines, SAE Technical Paper 880423 (1988).
- [32] G. Neely, S. Sasaki, Y. Huang, J. Leet, New Diesel Emission Control Strategy to Meet US Tier 2 Emissions Regulations, SAE Technical Paper 2005-01-1091 (2005).
- [33] H. Kosaka, T. Aizawa, T. Kamimoto, Two-dimensional imaging of ignition and soot formation processes in a diesel flame, Int. J. of Engine Research, Vol.6, No.1 (2005) 21-42.
- [34] 小酒英範, 西垣隆弘, 原田伸一, 神本武征, レーザー誘起赤熱・散乱光法による非定常噴霧火炎内のすす生成と酸化に関する研究, 日本機械学会論文集, 61 巻 590 号 (1995) 28-60.
- [35] 相澤哲哉, 小酒英範, 松井幸雄, レーザー誘起蛍光・赤熱法による非定常噴霧火炎内すす生成過程の2次元可視化, 日本機械学会論文集, 69 巻 680 号 (2003) 229-235.
- [36] 小酒英範, 西垣隆弘, 神本武征, 佐野貴司, 松谷映, 原田伸一, 非定常噴霧火炎内のOH分子とすすの同時二次元可視化, 日本機械学会論文集, 62 巻 596 号 (1996) 328-333.
- [37] 相澤哲哉, 蒲生将也, 小酒英範, 励起発光マトリクス法によるディーゼル火炎内すす生成過程のレーザー分光計測, 日本機械学会論文集, 74 巻 738 号 (2008) 228-235.

- [38] V. G. Knorre, D. Tanke, TH. Thienel, H. Gg. Wagner, Soot formation in the pyrolysis of benzene/acetylene and acetylene/hydrogen mixtures at high carbon concentrations, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 2303-2310.
- [39] K. Gleason, F. Carbone, A. Gomez, Pressure and temperature dependence of soot in highly controlled counterflow ethylene diffusion flames, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 2057-2064.
- [40] K. Gleason, F. Carbone, A. Gomez, Effect of temperature on soot inception in highly controlled counterflow ethylene diffusion flames, *Combustion and Flame*, 192 (2018) 283-294.
- [41] Y. Kobayashi, T. Furuhashi, K. Amagai, M. Arai, Soot precursor measurements in benzene and hexane diffusion flames, *Combustion and Flame*, 154 (2008) 346-355.
- [42] 座間淑夫, 清水一徳, 津久井正樹, 古畑朋彦, 新井雅隆, プロパン層流拡散火炎内の酸素濃度とすす粒子生成挙動の関係, *日本機械学会論文集*, 79 巻 802 号 (2013) 86-93.
- [43] T. S. Wang, R. A. Matula, R. C. Farmer, Combustion kinetics of soot formation from toluene, *Proc. Combust. Inst.* 18 (1981) 1149-1158.
- [44] M. Frenklach, M. K. Ramachandra, R. A. Matula, Soot formation in shock-tube oxidation of hydrocarbons, *Proc. Combust. Inst.* 20 (1985) 871-878.
- [45] C. Pels Leusden, N. Peters, Experimental and numerical analysis of the influence of oxygen on soot formation in laminar counterflow flames of acetylene, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2619-2625.
- [46] 小林佳弘, 竹内正樹, 新井雅隆, ディーゼル機関から排出される PM の排気管内挙動, *自動車技術会論文集*, 48 巻 2 号 (2017) 529-534.
- [47] Y. Fujiwara, *Soot Formation Fundamentals*, *Advanced Combustion Science*, Springer-Verlag. (1993) 161-168.
- [48] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Proc. Combust. Inst.* 23 (1991) 1559-1566.
- [49] M. Frenklach, H. Wang, *Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle*

- Formation, Soot Formation in Combustion, Springer-Verlag, (1994) 165-192.
- [50] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C<sub>2</sub> Hydrocarbons, *Combustion and Flame*, 121 (2000) 122-136.
- [51] R. M. Fristrom, A. A. Westenberg, Experimental chemical kinetics from methane-oxygen laminar flame structure, *Proc. Combust. Inst.* 8 (1960) 438-448.
- [52] H. Tsuji, I. Yamaoka, The counterflow diffusion flame in the forward stagnation region of a porous cylinder, *Proc. Combust. Inst.* 11 (1967) 979-984.
- [53] H. Tsuji, I. Yamaoka, The structure of counterflow diffusion flames in the forward stagnation region of a porous cylinder, *Proc. Combust. Inst.* 12 (1969) 997-1005.
- [54] H. Tsuji, I. Yamaoka, Structure analysis of counterflow diffusion flames in the forward stagnation region of a porous cylinder, *Proc. Combust. Inst.* 13 (1971) 723-731.
- [55] K. C. Smyth, J. H. Miller, R. C. Dorfman, W. G. Mallard, R. J. Santoro, Soot inception in a methane/air diffusion flame as characterized by detailed species profiles, *Combustion and flame*, 62 (1985) 157-181.
- [56] A. A. Onischuk, S. di Stasio, V. V. Karasev, A. M. Baklanov, G. A. Makhov, A. L. Vlasenko, A. R. Sadykova, A. V. Shipovalov, V. N. Panfilov, Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/air diffusion flame, *Journal of Aerosol Science* 34 (2003) 383-403.
- [57] H. Richter, J. B. Howard, Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2038-2055.
- [58] J. Peeters, G. Mahnen, Reaction mechanisms and rate constants of elementary steps in methane-oxygen flames, *Proc. Combust. Inst.* 14 (1973) 133-146.
- [59] J. Warnatz, The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames, *Proc. Combust. Inst.* 18 (1981) 369-384.
- [60] S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan, A. Fahr, A new path to benzene in flames, *Proc. Comb. Inst.* 23 (1991) 85-90.

- [61] J. A. Miller, R. J. Kee, Chemical kinetics and combustion modeling, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990) 345-387.
- [62] R. Sivaramakrishnan, K. Brezinsky, H. Vasudevan, R. S. Tranter, A shock-tube study of the high-pressure thermal decomposition of benzene, *Combust. Sci. Technol.* 178 (2006) 285-305.
- [63] T. Furuhashi, Y. Kobayashi, K. Hayashida, M. Arai, Behavior of PAHs and PM in a diffusion flame of paraffin fuels, *Fuel* 91 (2012) 16-25.
- [64] 小林佳弘, 天谷賢児, 古畑朋彦, 新井雅隆, 軽油の層流拡散火炎内における PAHs 分布とすすへの遷移, *日本機械学会論文集*, 74 巻 738 号 (2008) 221-227.
- [65] A. Laskin, A. Lifshitz, Thermal decomposition of benzene. Single-pulse shock-tube investigation, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 669-675.
- [66] R. D. Kern, H. J. Singh, M. A. Esslinger, P. W. Winkeler, Product profiles observed during the pyrolysis of toluene, benzene, butadiene, and acetylene, *Proc. Combust. Inst.* 19 (1982) 1351-1358.
- [67] Y. Yoshihara, M. Ikegami, Homogenous Nucleation Theory for Soot Formation, *JSME International Journal, Series 2*, 32 (1989) 273-280.
- [68] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, Jr. S. E. Stein, Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, *Proc. Combust. Inst.* 20 (1985) 887-901.
- [69] M. Frenklach, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2028-2037.
- [70] M. Frenklach, H. Wang, Aromatics growth beyond the first ring and the nucleation of soot particles, 202nd ACS National Meeting, New York, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 36, (1991) 1509-1517.
- [71] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner Jr, S. E. Stein, Effect of fuel structure on pathways to soot, *Proc. Combust. Inst.* 21 (1988) 1067-1076.
- [72] J. Park, S. Burova, A. S. Rodgers, M. C. Lin, Experimental and Theoretical Studies of the  $C_6H_5 + C_6H_6$  Reaction, *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 9036-9041.

- [73] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames, *Combust. Sci. Technol.* 116-117 (1996) 211-287.
- [74] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitz, S. M. Senkan, Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the  $C_5H_5$  cyclopentadienyl moiety, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 685-692.
- [75] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, W. Tsang, Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Propane Flame, *Combust. Sci. Technol.* 128 (1997) 295-342.
- [76] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 2362-2369.
- [77] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2427-2437.
- [78] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, In Situ Direct Sampling Mass Spectrometric Study on Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toluene Pyrolysis, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 8308-8324.
- [79] B. Shukla, K. Tsuchiya, M. Koshi, Novel Products from  $C_6H_5 + C_6H_6/C_6H_5$  Reactions, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 5284-5293.
- [80] B. Shukla, M. Koshi, Comparative study on the growth mechanisms of PAHs, *Combustion and Flame*, 158 (2011) 369-375.
- [81] 小林佳弘, 齊藤孝充, 天谷賢児, 古畑朋彦, 新井雅隆, レーザ誘起蛍光法を用いた軽油の層流拡散火炎における PAH 計測, *日本機械学会論文集*, 72 巻 719 号 (2006) 191-198.
- [82] 小林佳弘, 新井雅隆, プロパンの層流拡散火炎内における PAH 生成挙動, *日本機械学会論文集*, 75 巻 749 号 (2009) 184-191.
- [83] 小林佳弘, 天谷賢児, 古畑朋彦, 新井雅隆, 直鎖系燃料の層流拡散火炎内における PAH 生成挙動, *日本機械学会論文集*, 74 巻 741 号 (2008) 177-183.
- [84] Y. Kobayashi, T. Saito, K. Amagai, T. Furuhashi, M. Arai, Laser Probe Sizing on In-

Flame PM and Its Precursor, ICLASS06-196, (2006).

[85] K. Hayashida, K. Amagai, K. Satoh, M. Arai, Experimental Analysis of Soot Formation in Sooting Diffusion Flame by Using Laser-Induced Emissions, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 128 (2006) 241-246.

[86] M. B. Colket, D. J. Seery, Reaction mechanisms for toluene pyrolysis, *Proc. Combust. Inst.* 25 (1994) 883-891.

[87] C. A. Schuetz, M. Frenklach, Nucleation of soot: molecular dynamics simulations of pyrene dimerization, *Proc. Comb. Inst.* 29 (2002) 2307-2314.

[88] M. S. Skjoth-Rasmussen, P. Glarborg, M. Ostberg, J. T. Johannessen, H. Livbjerg, A. D. Jensen, T. S. Christensen, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor, *Combustion and Flame*, 136 (2004) 91-128.

[89] O. Mathieu, G. Frache, N. Djebaili-Chaumeix, C. E. Paillard, G. Krier, J. F. Muller, F. Douce, P. Manuelli, Characterization of adsorbed species on soot formed behind reflected shock waves, *Proc. Comb. Inst.* 31 (2007) 511-519.

[90] J. H. Kent, H. Gg. Wagner, Temperature and fuel effects in sooting diffusion flames, *Proc. Comb. Inst.* 20 (1985) 1007-1015.

[91] H. Richter, T. G. Benish, O. A. Mazyar, W. H. Green, J. B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2609-2618.

[92] C. Venkat, K. Brezinsky, I. Glassman, High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons, *Proc. Combust. Inst.* 19 (1982) 143-152.

[93] K. H. Homann, H. Gg. Wagner, Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames, *Proc. Combust. Inst.* 11 (1967) 371-379.

[94] A. Keller, R. Kovacs, K. H. Homann, Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1667-1675.

[95] W. J. Grieco, A. L. Lafleur, K. C. Swallow, H. Richter, K. Taghizadeh, J. B. Howard, Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames, *Proc. Combust.*



Inst. 27 (1998) 1669-1675.

[96] St. Bauerle, Y. Karasevich, St. Slavov, D. Tanke, M. Tappe, Th. Thienel, H. Gg. Wagner, Soot formation at elevated pressures and carbon concentrations in hydrocarbon pyrolysis, Proc. Combust. Inst. 25 (1994) 627-634.

[97] 大橋伸匡, 石井一洋, 寺地淳, 久保賢明, 衝撃波管を用いた炭化水素熱分解におけるすす粒子の生成, 日本機械学会論文集, 75 巻 760 号 (2009) 172-179.

[98] R. A. Shandross, J. P. Longwell, J. B. Howard, Destruction of benzene in high-temperature flames: chemistry of benzene and phenol, Proc. Combust. Inst. 26 (1996) 711-719.

[99] G. Rotzoll, Molecular Beam Sampling Mass-Spectrometric Study of High-Temperature Benzene Oxidation, International Journal of Chemical Kinetics, 17 (1985) 637-653.

[100] N. Fujii, T. Asaba, Shock-tube study of the reaction of rich mixtures of benzene and oxygen, Proc. Combust. Inst. 14 (1973) 433-442.

[101] K. Ono, Y. Matsukawa, K. Dewa, A. Watanabe, K. Takahashi, Y. Saito, Y. Matsushita, H. Aoki, K. Era, T. Aoki, T. Yamaguchi, Formation mechanisms of soot from high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons, Combustion and Flame, 162 (2015) 2670-2678.

[102] M. U. Alzueta, P. Glarborg, K. D. Johansen, Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of Benzene, International Journal of Chemical Kinetics, 32 (2000) 498-522.

[103] H. Bohm, H. Jander, D. Tanke, PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: modeling and experiment, Proc. Combust. Inst. 27 (1998) 1605-1612.

[104] K. C. Hou, H. B. Palmer, The Kinetics of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System, J. Phys. Chem. 69 (1965) 863-868.

## 第2章 実験および数値解析手法

### 2.1 反応流動管実験装置

#### 2.1.1 反応流動管実験装置の概要

ベンゼンの熱分解および酸化の実験を行う反応流動管の概要を図 2.1 に、外観を図 2.2 に示す。反応流動管実験装置は混合気供給系と反応管からなる。液体のベンゼンは、マイクロチューブポンプによって流量が調整され、加熱された蒸発タンク（400 K）に供給される。窒素および空気は蒸発タンクに供給され、蒸発タンク内で気化したベンゼンと混合した後、反応管へと供給される。ここで、標準的な実験条件としては、ベンゼンの流量を 0.14 g/min、混合気の総流量を 2.2 L/min（300 K、大気圧）と設定した。この条件の場合、ベンゼンは混合気の  $1.9 \pm 0.2$  vol% に相当する。また、窒素と空気の比率を変えることで混合気の酸素濃度を変更した。

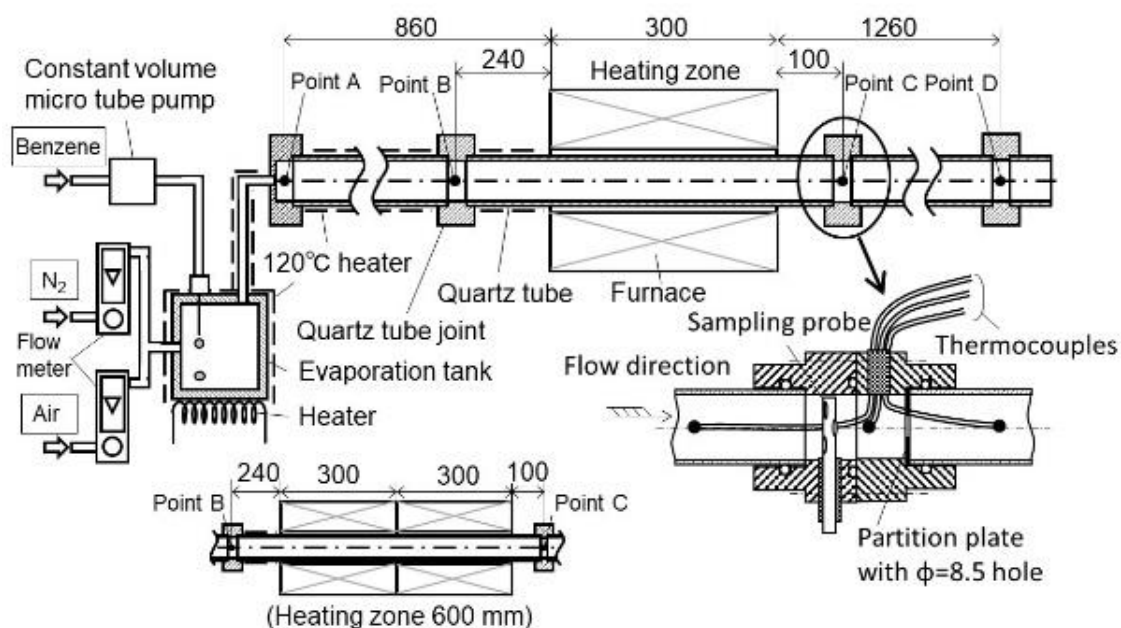


Figure 2.1 Schematic diagram of experimental setup.

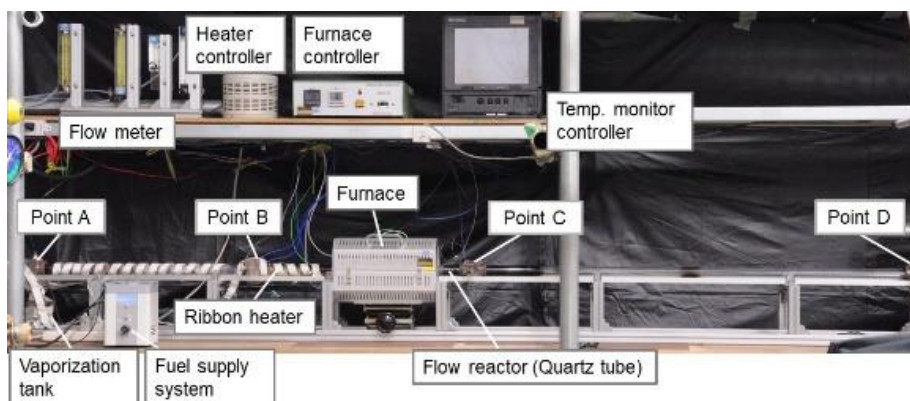


Figure 2.2 Overview of experimental setup (heating zone: 300 mm).

### 2.1.2 当量比および希釈率

燃料と酸素の混合気を反応させると、吸熱および発熱反応によって混合気の温度が変化する。しかし、これらの反応による反応熱量が少なければ温度変化はわずかであるため、反応場の温度は反応流動管の加熱炉の温度で制御することができる。また、燃料と酸素の混合気を窒素で希釈することで吸熱および発熱による温度変化を抑制することも可能である。

本研究では、様々な酸素基準の当量比と希釈率の条件で実験を行った。実験で用いた混合気条件を表 2.1 に示す。

Table 2.1 Equivalence and dilution ratios of mixtures.

Equivalence ratio $\phi$	Mol of Benzene $n_B$ mol/min	Mol of O <sub>2</sub> $n_{O_2}$ mol/min	Mol of N <sub>2</sub> $n_{N_2}$ mol/min	Initial benzene concentration %	Dilution ratio $DR$	Total flow rate L/min
$\infty$	0.0019	0.0000	0.0491	3.8	27	1.1
$\infty$	0.0019	0.0000	0.0981	1.9	53	2.2
$\infty$	0.0019	0.0000	0.1339	1.4	73	3.0
$\infty$	0.0046	0.0000	0.2411	1.9	53	5.4
6.2	0.0019	0.0023	0.0469	3.8	12	1.1
6.2	0.0019	0.0023	0.0958	1.9	24	2.2
6.2	0.0019	0.0023	0.1317	1.4	33	3.0
6.2	0.0023	0.0028	0.1180	1.9	24	2.7
6.2	0.0046	0.0056	0.2354	1.9	24	5.4 (24*, 71*)
2.8	0.0019	0.0050	0.0441	3.8	8	1.1
2.8	0.0019	0.0050	0.0931	1.9	14	2.2
2.8	0.0019	0.0050	0.1290	1.4	20	3.0
2.8	0.0023	0.0061	0.1140	1.9	14	2.7
2.8	0.0046	0.0122	0.2289	1.9	14	5.4 (24*)
1.8	0.0019	0.0077	0.0904	1.9	10	2.2
1.8	0.0023	0.0094	0.1110	1.9	10	2.7
1.8	0.0046	0.0188	0.2223	1.9	10	5.4 (24*)
1.4	0.0046	0.0244	0.2167	1.9	8	5.4 (24*, 71*)

xxx\* L/min: Equivalence flow rate when different size flow reactor was used

本研究では当量比  $\varphi$  と希釈率  $DR$  を以下のように設定した。化学量論状態でのベンゼンと酸素の総括反応は以下のようになる。



### (1) 当量比

酸素基準の当量比  $\varphi$  は

$$\varphi = \frac{\left(\frac{n_B}{n_{O_2}}\right)}{\left(\frac{n_B}{n_{O_2}}\right)_{st}} = 7.5 \left(\frac{n_B}{n_{O_2}}\right) \quad (2.2)$$

で定義される。ここで、 $n_B$  は混合気中のベンゼンのモル濃度、 $n_{O_2}$  は酸素のモル濃度、 $(n_B/n_{O_2})_{st}$  は酸素基準の化学量論比である。

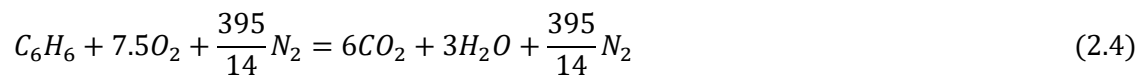
混合気の酸素基準の当量比は酸素濃度によって変化する。混合物の合計流量が 2.2 L/min の場合、ベンゼンのモル流量が 0.0019 mol/min となる条件を基準とし、5.4 L/min の場合では 0.0046 mol/min を基準とした。酸素濃度は酸素と窒素の供給比率を変えると変化する。酸素を付加していないベンゼン-窒素混合気は  $\varphi = \infty$  を意味する。当量比は酸素濃度の増加に伴って減少し、本研究で用いた最小の当量比は  $\varphi = 1.4$  であった。

### (2) 希釈率

本研究で用いた混合気は窒素によって希釈されている。混合気の希釈率  $DR$  は

$$DR = \frac{n_B + n_{O_2} + n_{N_2}}{n_B + n_{O_2}} \quad (2.3)$$

で表される。ここで、 $n_{N_2}$  は混合気中の窒素のモル数である。化学量論状態でのベンゼンと空気の総括反応は以下のようになる。



なお、ベンゼンと空気の混合気の希釈率は、酸素と窒素の比により当量比とは無関係に  $D=4.3$  となる。本研究で最も希釈率の高い条件は酸素を付加していないベンゼン-窒素混合気 ( $\varphi = \infty$ ) であり、 $D=53.3$  である。希釈率の高い混合気は発熱反応による温度上昇がわずかであるため、温度制御が容易である。これにより、酸素を伴う化学反応と化学反応への温度変化の影響を区別した実験を行うことが可能である。

第1章5節に示した Hou ら[1]の反応流動管の実験では、混合気中のベンゼンの質量濃度が1%であり、ベンゼンはヘリウムによって十分に希釈されている。一方 Shukla ら[2]の実験では、混合気中のベンゼンの質量濃度は20%および40%であり、希釈率は低い。これらの研究と比較すると本研究でのベンゼン濃度(1.9 vol%)は十分に低いと言える。

表2.1に示したように、本研究では様々な当量比および希釈率の条件で実験を行うため、ベンゼンや酸素の濃度の絶対値が異なる実験条件が存在する。濃度の絶対値が異なる条件で実験を行う場合は、ベンゼンの初期濃度(酸素の場合は酸素の初期濃度)で規格化を行うことで、各実験条件での結果を比較することが可能になる。このように、反応流動管実験装置は混合気の希釈率を自在に変えることが可能であるとともに、混合気の反応温度を加熱炉で容易に制御することが可能なため、低温でのベンゼン熱分解の研究を行う上で有効な装置である。

### 2.1.3 反応流動管内の流れ

図2.1に示すように、反応流動管には内径26 mm、長さ2,420 mmの石英管を用いた。そして反応流動管の中央部にある加熱炉の長さは300 mmとした。この加熱領域で混合気の熱分解と酸化反応が進行した。AおよびBは反応前の混合気のサンプリングポイントであり、CおよびDは反応後の混合気のサンプリングポイントである。反応流動管内の混合気の温度は熱電対を用いて測定した。図2.1に示すように、熱電対は石英管の接合部から反応流動管の内部に挿入した。

内径が小さい反応流動管を用いるとプラグフローは容易に維持できるが、PAHやPMの壁面への付着の影響が大きくなる。また、内径が小さい反応流動管の場合、滞留時間を長くするためには混合気の流量を微小にする必要があるが、微小な流量を制御することが難しくなる。第1章5節に示した Hou ら[1]や Shukla ら[2]の反応流動管は内径が小さいため、プラグフローは維持されているが、反応管内壁へのPAHやPMの付着が懸念される。また、Shukla らの内径14 mmの実験装置では流速が速く、加熱領域の標準的な滞留時間は約0.6 secである。低温領域では化学反応の進行が遅いことから、十分に長い滞留時間で実験を行うためには反応流動管の内径が大きい方が有利である。し

たがって本研究では、流量制御が容易であり、PAH および PM の壁面への付着の影響が少ない、内径の大きい反応流動管を用いた。

内径の大きい反応流動管は、流速が遅い場合に混合気が下流から上流へ逆流する可能性がある。上流への逆流が生じた場合、加熱炉内の混合気の滞留時間が不正確になるため対策が必要である。そこで、本研究で用いた反応流動管には  $\phi 8.5$  mm の穴のある仕切り板をサンプリングポイントの直後に設置した。この仕切り板を設置した部分のみ内径が小さくなるため、流速が瞬間的に増加し、下流側の混合気が上流側に逆流するのを防ぐ構造になっている。

滞留時間が長い条件で実験を行う際には加熱炉の長さを変更した。加熱炉の長さは最大 600 mm で、反応流動管の全長は 2,720 mm となる。滞留時間による反応の進行の度合を評価するために、混合気の流量、加熱炉の長さ、流路の断面積を変化させた。滞留時間と反応の進行の度合の関係については後の章で議論を行う。

## 2.2 反応流動管内の温度分布

反応流動管の中心に沿った混合気温度をシース型熱電対によって測定した。なお、輻射の温度補正は行っていない。反応流動管内の温度分布を図 2.3 に示す。気化したベンゼンの凝縮を防ぐため、加熱炉上流側の混合気温度は約 400 K に保持した。混合気は加熱炉入口で加熱され、加熱炉内では一定温度に保たれ、加熱炉を通過した後 D 点までの区間で室温まで冷却された。

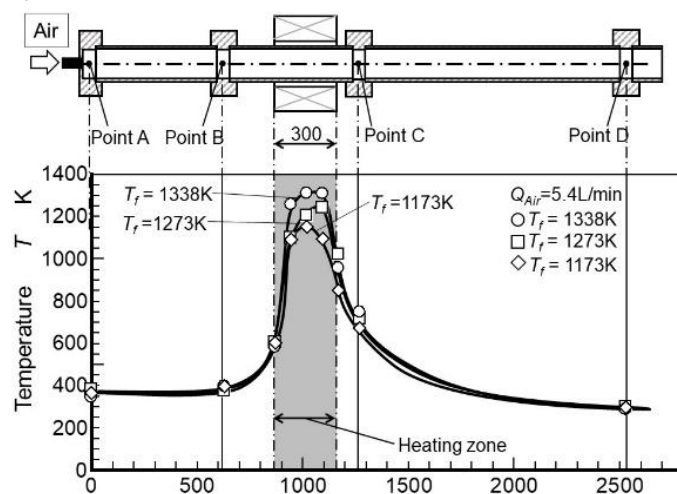


Figure 2.3 Temperature distribution along the flow reactor (heating zone: 300 mm).

図 2.3 には、代表的な加熱炉温度条件である 1,173 K, 1,273 K, 1,338 K の温度分布を示した。加熱炉内の混合気の最高温度は設定した加熱炉温度と同じ温度になっているため、以降ではこの加熱炉温度  $T_f$  を加熱炉内の混合気の代表的な温度として用いる。

加熱炉長さが 300 mm および 600 mm の反応流動管の温度分布を図 2.4 に示す。加熱炉長さ 600 mm の温度分布は 300 mm の温度分布と同様の傾向を示した。また、加熱炉長さが 600 mm であっても加熱炉設定温度と混合気の温度は同じになった。前述したように、燃料と酸素の混合気の吸熱反応と発熱反応によって混合気の温度が変化する可能性が考えられた。しかし、反応流動管内の温度分布の結果では加熱領域の温度変化は設定温度に対して  $\pm 20$  K 未満であり、吸熱および発熱反応による温度変化はわずかである。

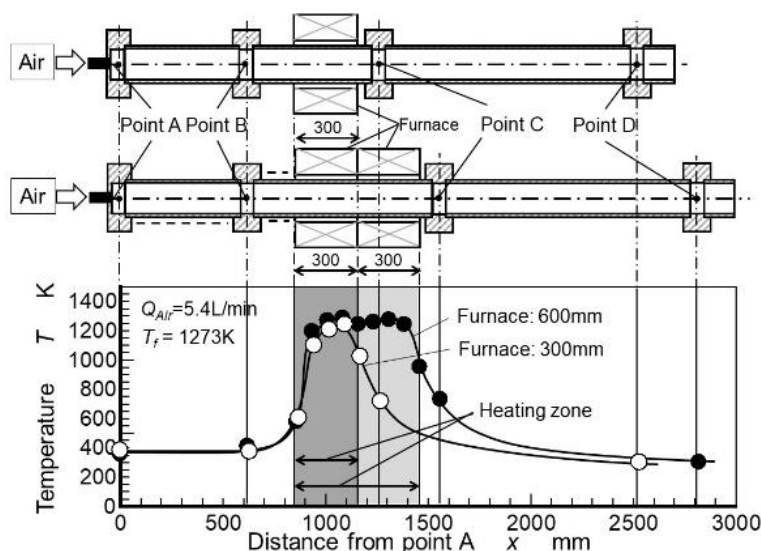


Figure 2.4 Comparison of temperature distributions of the single and double furnace flow reactors.

## 2.3 ガスサンプリングおよびガス分析

### 2.3.1 ガスサンプリング

反応流動管の A, B, C, D 点で混合気をサンプリングし、ガス成分の分析を行った。加熱炉の昇温には時間がかかるため、温度および混合気条件を設定してから 30 min 程度経過し、反応流動管内の混合気温度が十分に安定した状態でサンプリングを行った。図 2.5 にガスのサンプリングおよび分析方法の概略を示す。

内径 4.5 mm のサンプリングプローブを反応流動管の接合部に挿入し、サンプリングを行った。プローブ先端には  $\phi 2.5$  mm の穴が 10 個開いている。少量のガスを着実にサンプリングするため、サンプリングバッグを密閉チャンバー内にセットし、チャンバー内の圧力を吸引ポンプで負圧に保つことで混合気をサンプリングバッグ内に導入した。サンプリング流量は密閉チャンバー下流に設置した流量計によって制御した。サンプリングバッグへ等速吸引を行うため、反応流動管内とサンプリングプローブ内はほぼ同じ流速となるように流量を調節しサンプリングを行った。なお、サンプリング流量は約 0.22 l/min (反応流動管内の混合気流量の約 10 %) であり、サンプリングプローブ内 (サンプリングポイントからサンプリングバッグまでの間) の混合気の滞留時間は約 14 sec であった。

サンプリングプローブは冷却や加熱を行わず、室温と同じであった。実験では室温で PAH をサンプリングしたため、混合気の化学反応は停止している状態であると考えられる。なお、室温でサンプリングを行ったためガスの濃度は標準状態を仮定して体積に換算している。また、室温の変化の温度補正は行っていないが、温度の変化はわずかなため (10~25 °C 程度) 濃度の相違は小さく、標準状態の濃度とみなして支障ないとした。後述する PM の捕集についても室温で行っているため、ガスサンプリングと同様に標準状態の濃度とした。

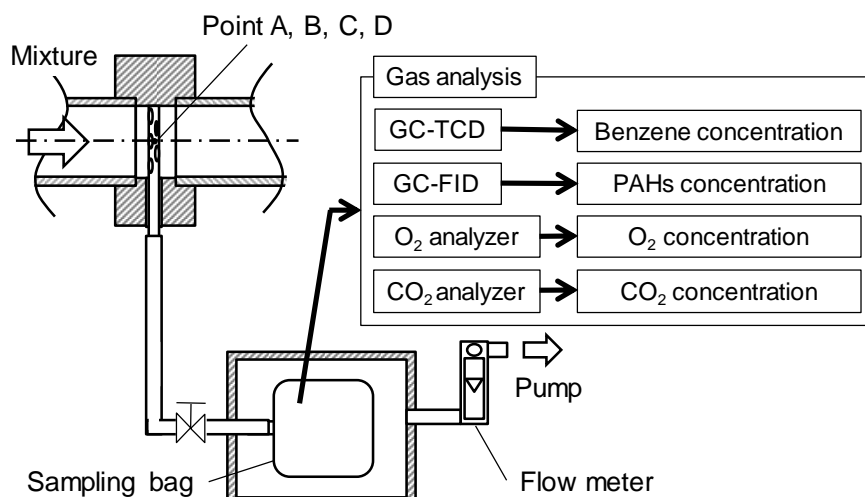


Figure 2.5 Sampling and analysis methods for PAH.



### 2.3.2 ガス分析

第1章4節に示したように、ベンゼンは熱分解によってC2~C4程度の炭化水素へと分解されることや、酸素存在下ではこれらの炭化水素がCOやCO<sub>2</sub>となることなど、ベンゼンの熱分解成分や酸化によって生じる成分については既往の研究で明らかにされている。本研究では、芳香族環の重合によって生成されるPAHの多環化の過程を説明することが主たる目的である。したがって、ベンゼンの熱分解成分や酸化によって生じるCO等の成分については既往の研究結果を参考すれば、これらの成分の分析を行わなくとも支障が生じないとし、本研究ではベンゼンおよびPAHのみ分析を行うこととした。なお、混合気中の酸素濃度は磁気風式O<sub>2</sub>分析計で測定し、CO<sub>2</sub>濃度はNDIRで測定した。

混合気中のベンゼンはガスクロマトグラフィ (Detector: TCD) で分析し、混合気中のPAHをGC-FIDで分析した。TCDの設定条件を表2.2に、FIDの設定条件を表2.3に示す。ベンゼン測定用のGC-TCDのカラムは、充填式カラム (Shinwa Chemical Industries, モデル: Sunpak-A, 長さ: 2 m, 内径: 3.2 mm) を用いた。ガスクロマトグラフィへの注入量は100 μLで、スプリットレス注入を行った。なお、TCDの検出下限は10 ppmである。

Table 2.2 GC-TCD condition.

Column	Sunpak-A (Shinwa chemical industries) 3.2mmI.D. × 2.1m, glass
Column oven temp.	250°C
Injection temp.	280°C
Detector	TCD
Detector temp.	280°C
Carrier gas	He
Detector current	60mA
Carrier gas flow rate in the column	50mL/min

PAH測定用のGC-FIDのカラムにはキャピラリカラム (RESTEC Corporation, モデル: Rxi-PAH, 長さ: 60 m, 内径: 0.25 mm) を用い、スプリットレス注入の量は300 μLであった。FIDの検出下限は0.1 ppmである。本研究で用いたカラムは芳香族

炭化水素の分離に特化したカラムであり、芳香族炭化水素を保持しやすく、鎖状の炭化水素を保持しにくい特性がある。

Table 2.3 GC-FID condition.

Column	SH-Rxi-PAH 60m x 0.25mm ID, film thickness 0.10 $\mu$ m
Column oven temp.	40°C(hold 1.0min) to 220°C at 37°C/min to 240°C at 2°C/min to 350°C at 10°C/min
Injection temp.	300°C
Detector	FID
Detector temp.	350°C
Carrier gas	He
Carrier gas pressure	278kPa(gage)
Split ratio	Splitless
Carrier gas flow rate in the column	2.95mL/min
Carrier gas flow velocity in the column	40.0cm/s

GC-FID のカラムの昇温プログラムと、クロマトグラムの例を図 2.6 に示す。GC-FID では、2 環のナフタレン( $C_{10}H_8$ )およびビフェニル( $C_{12}H_{10}$ ), 3 環のアントラセン( $C_{14}H_{10}$ ) およびフェナントレン( $C_{14}H_{10}$ ), 4 環のピレン( $C_{16}H_{10}$ )を同定した。これらの PAH は、2, 3, 4 環の PAH の中で構造が単純な分子であるため、代表的な PAH として選定した。選定した PAH 以外の炭化水素については同定できていないが、これらの構造が単純な PAH の生成経路は、類似する他の 2, 3, 4 環の PAH の生成経路と類似すると考えられるため、本研究では上記の代表的な PAH のみを測定した。

カラムの昇温プログラムは、低温側で昇温速度が速くなるように設定することで単環の芳香族炭化水素や鎖状の炭化水素を最初に分離し、高温側で昇温速度が遅くなるように設定することで 2 環以上の PAH を分離しやすくした。低温側の昇温速度を速くしているため、ベンゼンが検出される 4 min 付近では多くの成分が検出され、各成分の分離が難しい。そこで、ベンゼンの分析のみ GC-TCD を用いた。図 2.6 に示した各 PAH の保持時間は、ナフタレン: 7.804 min, ビフェニル: 9.411 min, フェナントレン: 14.026 min, アントラセン: 14.184 min, ピレン: 20.038 min である。保持時間はガスクロマト

グラフィの流量の精度に依存するため、各 PAH の保持時間は分析ごとにわずかに変動し、保持時間の精度は $\pm 0.05$  min であった。フェナントレンとアントラセンのように保持時間が近い成分が存在する場合、誤った成分のピークから濃度を算出することで誤差が生じるため注意が必要である。

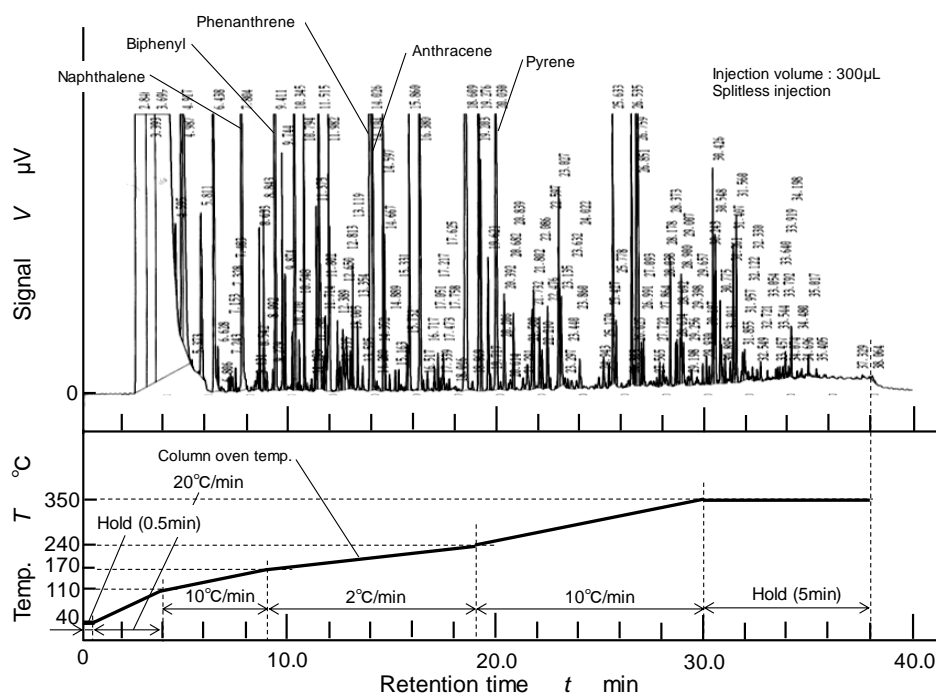


Figure 2.6 GC-FID chromatogram and column temperature history.

GC-FID の検出下限は 0.1 ppm であるため、0.1 ppm 以下の成分については GC-FID で検出することができない。したがって、十分な量の試料をガスクロマトグラフィへ注入する必要がある。本研究でガスクロマトグラフィに注入する試料の濃度は、最も低い条件で約 13 ppm 程度であり、検出下限に対して十分な量の試料を注入して分析を行っている。



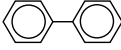
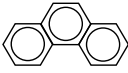
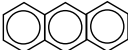

サンプリング時にサンプリングプローブやサンプリングバッグ内に PAH が吸着し、濃度が低下することで誤差が生じる可能性がある。吸着によって濃度が低下した場合、クロマトグラムのピークの値は全体的に低くなる。また、吸着が生じやすい成分が含まれている場合、特定の化学種のピークのみが低下する可能性もある。本研究で測定したナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、アントラセン、ピレンの濃度は測定ごとに

誤差があり、全体として測定結果の平均値に対して±30 %の誤差が含まれていた。

図 2.6 において、ピレンよりも長い保持時間で検出されている成分は C16 以上の炭素数を有する炭化水素である。この中には 4 環以上の他の PAH（コロネン等）が存在すると考えられる。

各 PAH の物性値を表 2.4 に示す。常温においてベンゼンは液体であり、ナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、アントラセン、ピレンは固体である。反応後の混合気や PM の捕集を行う D 点は常温であるため、これらの PAH は固体として存在し、PM と共に捕集される可能性が考えられる。しかし、燃焼場のような高温での化学反応によって生成された PAH では、ナフタレンやアントラセンなどの 2 環、3 環 PAH は主に気体として、ピレンなどの 4 環の PAH は気体と固体の両方に、5 環以上の PAH は主に固体として存在する[3][4]とされている。つまり反応後の混合気を捕集する領域が常温であっても 4 環以下の PAH は気体としても存在している。

Table 2.4 Physical properties of PAH.

Chemical species	Molecular formula	Structural formula	Molar mass g/mol	Boiling point °C	Density g/cm <sup>3</sup>
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78.11	80.1	0.8765
Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		128.17	218	1.14
Biphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		154.21	256	1.04
Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		178.23	332	1.18
Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		178.23	342	1.25
Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		202.25	404	1.271

## 2.4 PM サンプリングおよびPM 計測

### 2.4.1 PM サンプリング

図 2.7 に PM のサンプリングおよび分析方法の概略を示す。PAH のサンプリングと同様に、サンプリングプローブを反応流動管の接合部に挿入してサンプリングを行った。PM のサンプリング時間は 30 min とし、石英ガラスフィルタで捕集した。フィルタに捕集された PM は電子天秤を用いて質量を測定した。この質量を Wet PM とした。Wet PM は燃料のベンゼン（沸点：80 °C (353 K)）や水分（酸素が存在する混合気を反応させた場合）、SOF を含んでおり、図 1.2 に示した一般的な PM と同意である。

Wet PM を 120 °C (393 K) で乾燥処理することで、燃料のベンゼンと水分を除去した。水分を十分に除去することを考慮し、水の沸点よりわずかに高い 120 °C を設定した。ベンゼンおよび水分を除去した PM を電子天秤で測定し、その質量を Dry 120 °C PM とした。

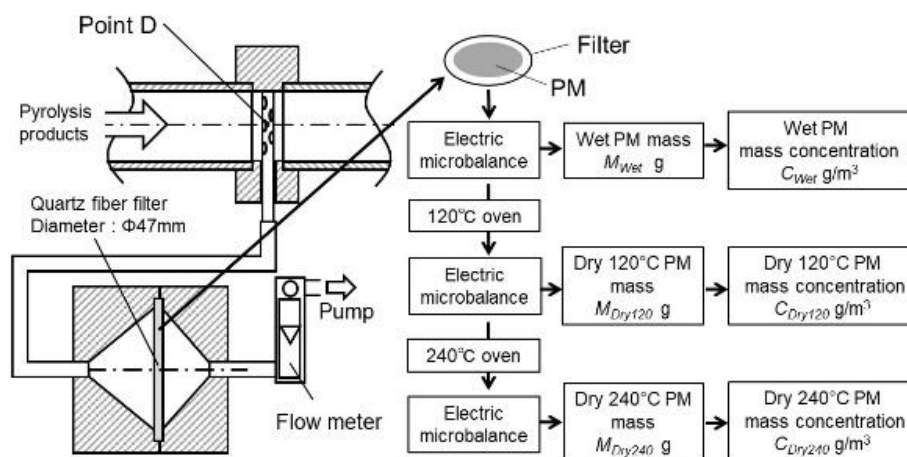


Figure 2.7 Sampling and analysis methods for PM.

Dry 120 °C PM は SOF 分を含む PM であり、液体および固体の区別をしていない PM である。そこで、Dry 120 °C PM から低沸点の SOF を除去するため、240 °C (513 K) で乾燥処理を行った。なお、乾燥温度が高温の場合、酸素雰囲気下では PM が酸化されてしまう。そこで、揮発性成分の除去が可能で、PM が酸化しない温度として 240 °C で乾燥処理をした。2 回目の乾燥処理後の PM を電子天秤で測定し、その質量を Dry 240 °C PM とした。この Dry 240 °C PM は、長時間の乾燥処理によって PM に含まれる SOF 成分が除去され、Soot に近い PM である。

## 2.4.2 PM の加熱処理と計測

ビフェニル、フェナントレン、アントラセン、ピレンの沸点は 240°C よりも高いため、240°C の加熱処理によってこれらの PAH が除去できるか確認を行った。常温で固体状の各 PAH (ナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、アントラセン、ピレン) を石英フィルタに乗せ、240°C で 15 時間の加熱処理を行い、加熱処理の前後で試料の質量の測定を行った。質量の変化の結果を図 2.8 に示す。各 PAH は 240°C の加熱処理によって質量が減少し、加熱処理後はほとんど残存していない。つまり、沸点よりも低い温度であっても、長時間の加熱処理を行うことでピレンまでの PAH を除去することが可能である。

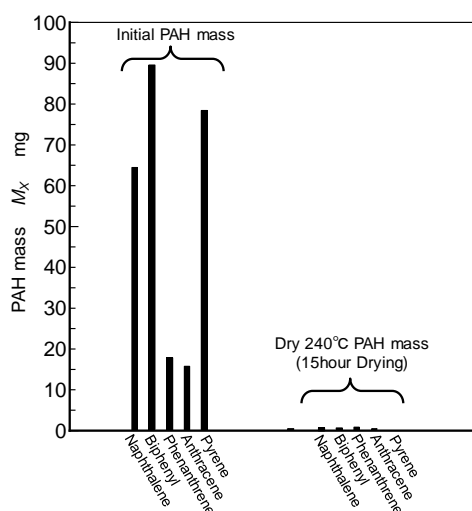


Figure 2.8 Reduction of PAH mass concentration by dry-up treatment.

PM の乾燥処理を行う上で、付着成分の除去のためには十分な乾燥処理時間が必要である。フィルタの乾燥処理の時間と PM 質量濃度の減少を測定した結果を図 2.9 に示す。フィルタに捕集した PM を 120°C で乾燥処理すると約 150min までは質量が減少し、それ以降はほとんど質量減少が生じない。240°C で再び乾燥処理すると質量が再び減少するが、乾燥処理を 60min より長く行っても質量は減少しなくなった。これらの結果から、Dry 120°C PM の乾燥処理時間を 150 min, Dry 240°C PM の乾燥処理時間を 60 min とした。前述したように、ピレンまでの PAH は 240°C の加熱処理で除去可能である。したがって Dry 240°C PM は、長時間の乾燥処理によって PM に含まれる揮発性成分の大半が除去されていて、Soot に近い固体状の PM とみなすことができる。

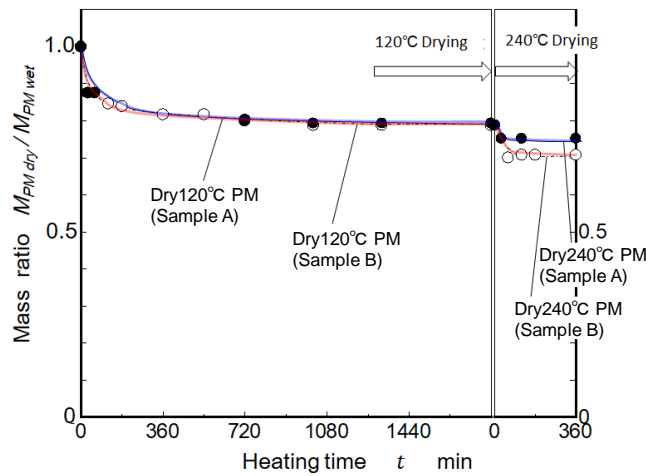


Figure 2.9 Drying treatment time of PM.

## 2.5 滞留時間の制御手法

加熱炉内の流量，流速および滞留時間の条件を表 2.5 に示す．滞留時間は，加熱部の長さ，混合気の流量，流路の断面積，および加熱炉内の代表的な温度によって推定した．本研究では，加熱炉内の滞留時間を変化させるため，以下の 3 つの手法を用いた．

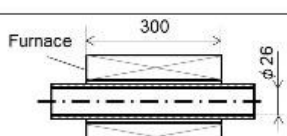
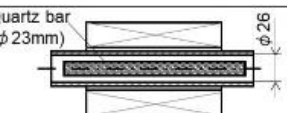
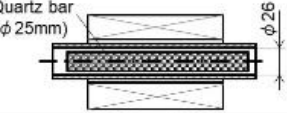
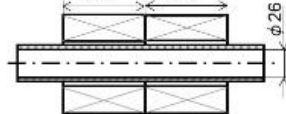
- (1) 混合気の流量を変えることで滞留時間を変化させることが可能である．内径 26 mm の反応流動管に供給する混合気を流量計で 2.2~5.4 L/min の範囲で変化させた場合，加熱炉内の温度が 1,173 K であれば，滞留時間は 1.1 sec から 0.44 sec に短縮される．さらに，混合気の流量は一定としているため，炉の温度によって滞留時間は変化する．加熱炉内の滞留時間を算出するには，流速に対する温度補正が必要である．本研究では，加熱炉内の温度分布は設定温度に等しくかつ一定であると仮定して温度補正を行った．例えば，混合気流量を 5.4 L/min とした場合，炉の温度上昇に伴い滞留時間は 1.8 sec から 0.39 sec まで短縮される．
- (2) 加熱炉内の流路の断面積を減らすことで滞留時間を短縮することが可能である．石英製の棒を挿入することで加熱炉内の流路の断面積を狭くし，流速を変えることが可能である．例えば，5.4 L/min の条件下で加熱炉内の温度が 1,273 K であれば，直径 25 mm の石英棒を挿入することで滞留時間を 0.41 sec から 0.031 sec に短縮することが可能である．

(3) 加熱炉の長さを変えることで滞留時間を変化させることが可能である。低温では化学反応速度が低下するため、反応が十分に進行するためには長い時間を要する。

(1) の手法によって混合気の流量を少なくすることで流速を遅くし、長い滞留時間で実験を行うことは可能であるが、流速が遅い場合、反応流動管内の流れがプラグフローにならなくなることが考えられる。流量制御だけで流速を遅くし、滞留時間を長くするには限界があるため、加熱炉の長さを長くすることで、滞留時間を変化させた。例えば、反応流動管の内径を 26 mm、混合気流量を 2.2 L/min、加熱炉の長さを 600 mm とした場合、加熱炉の温度に応じて滞留時間を 1.9~2.4 sec の範囲で設定することが可能である。

反応により反応流動管内で化学変化が生じれば分子数が変化し、体積流量すなわち滞留時間は変化する。しかし、本実験の場合は、表 2.1 に示したように窒素で希釈されているので分子数の増減については滞留時間に影響を与えないとした。反応による分子数の変化は、中間生成物としての PAH にもよるが、基本的に  $O_2$  の分子数の変化と同程度と考えれば、希釈率  $DR = 8$  の場合でも 10%程度であると考えられる。なお、後述する数値計算においては、この分子数変化を考慮した滞留時間を求めている。

Table 2.5 Residence time in the heating zone.

	Flow rate L/min (20°C, 1atm)	Furnace Temp. K	Flow velocity in furnace m/s	Residence time in furnace sec
	2.2	1173	0.27	1.1
	2.7	1173	0.34	0.88
	5.4	293	0.17	1.8
		1173	0.68	0.44
		1273	0.74	0.41
	5.4	293	0.78	0.38
		1273	3.4	0.089
	5.4	293	2.3	0.13
		1273	9.8	0.031
	2.2	1073	0.25	2.4
		1173	0.28	2.2
		1273	0.30	2.0
		1338	0.32	1.9



## 2.6 反応管に沿った反応の概要

### 2.6.1 酸素付加条件における反応の概要

反応流動管に沿った全体の反応の概要を図 2.10 に示す。当量比  $\phi = 6.2$ ，加熱炉温度  $T_f = 1,273 \text{ K}$ ，加熱炉滞留時間  $0.41 \text{ sec}$  の条件である。図の上段はベンゼン，酸素，二酸化炭素の濃度を示す。中段は生成された Dry  $120^\circ\text{C}$  PM の質量濃度を示し，下段は反応流動管に沿った温度分布を示す。

加熱領域の上流では，ベンゼンの質量濃度は供給量（ $1.9 \text{ vol}\%$ ）と一致している。加熱領域上流はベンゼンを気化させるために約  $400 \text{ K}$  に保持されているが， $400 \text{ K}$  ではベンゼンの熱分解が生じていないことが確認できる。そして，加熱領域においてベンゼンの質量濃度が減少し，加熱領域の下流では質量濃度が  $1.5 \text{ vol}\%$  程度になった。

ベンゼンの質量濃度の減少とともに，酸素濃度も減少した。一方，二酸化炭素は加熱領域の上流には存在していなかったが，加熱領域の下流では検出された。二酸化炭素は，ベンゼンの酸化反応によって生成された最終生成物の一つである。また，Dry  $120^\circ\text{C}$  PM についても加熱領域の下流で検出された。Dry  $120^\circ\text{C}$  PM は加熱領域上流で検出されていないため，加熱領域で生成されていることが分かる。

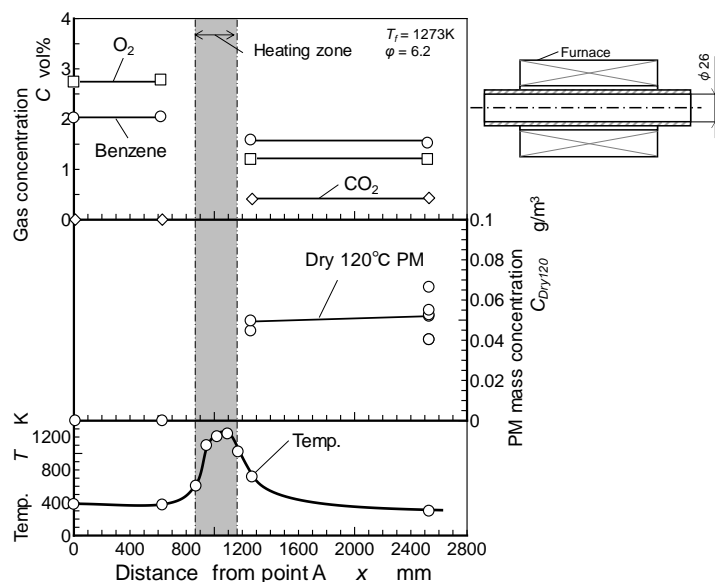


Figure 2.10 Outline of pyrolysis and oxidation in the flow reactor with long residence time ( $T_f = 1,273 \text{ K}$ ,  $\phi = 6.2$ ,  $t_r = 0.41 \text{ sec}$ ).

二酸化炭素などのガス濃度や Dry 120 °C PM 濃度は、加熱領域より下流の C 点と D 点の領域で一定の濃度を保っている。これは、Dry 120 °C PM の生成を含むすべての反応が、加熱炉出口から C 点にかけての温度低下によって停止したことを示している。さらに、混合気の反応が十分に進行し、ほぼ最終平衡状態に到達したことで、全ての反応が停止した可能性もある。

加熱領域内の滞留時間は、混合気の化学反応過程において重要なパラメータの 1 つである。そこで、図 2.10 と同じ混合気流量、温度条件下で、石英棒を反応流動管内部に挿入し、滞留時間を 0.41 sec から 0.089 sec に短縮した。滞留時間が短い場合の結果を図 2.11 に示す。得られた結果は、図 2.10 と同じ傾向を示したが、Dry 120 °C PM の濃度は低下した。したがってこの場合、滞留時間の短縮によって反応が強制的に停止されたと考えられる。

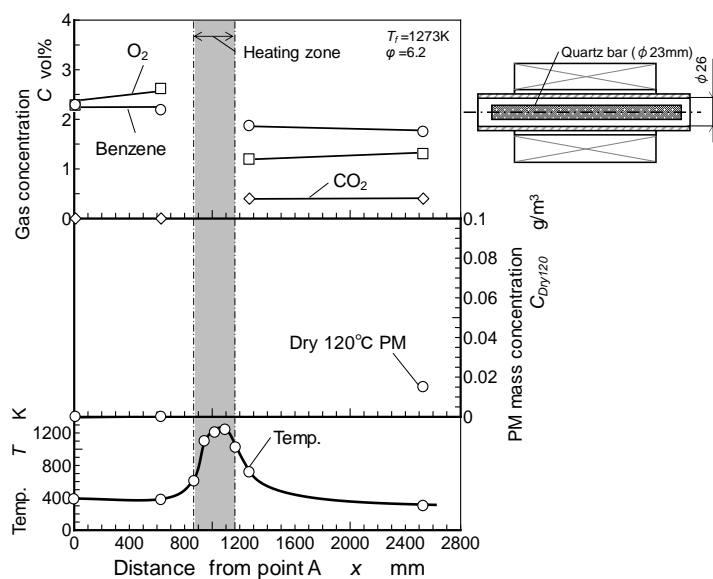


Figure 2.11 Outline of pyrolysis and oxidation in the flow reactor with short residence time ( $T_f=1,273$  K,  $\phi=6.2$ ,  $t_r=0.089$  sec).

## 2.6.2 無酸素条件における反応の概要

無酸素条件 ( $\phi = \infty$ ) における反応流動管に沿った全体の反応を図 2.12 に示す。混合気に酸素が含まれていないため、加熱領域の下流でも酸素や二酸化炭素が検出されなかった。ベンゼンの質量濃度は加熱領域でわずかに減少した。そして、無酸素条件でも加

熱領域の下流で Dry 120 °C PM が検出された。この結果から、酸素が存在しない条件であっても、ベンゼンの熱分解後の生成物から Dry 120 °C PM が生成することは明らかである。

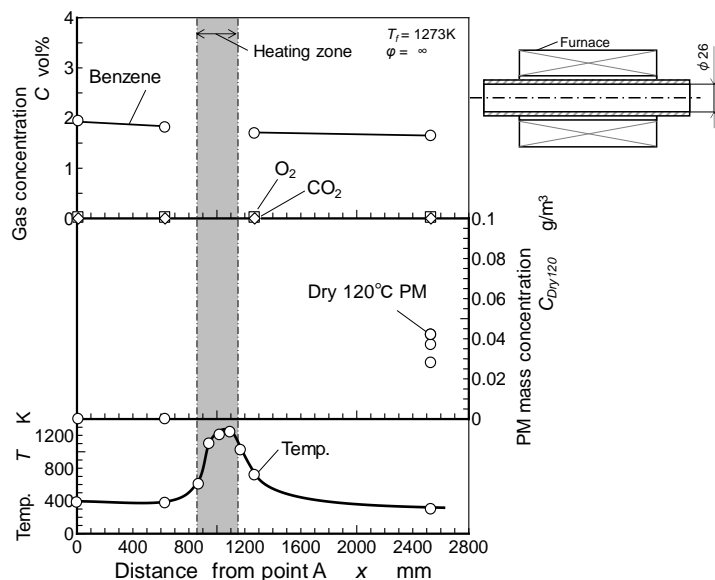


Figure 2.12 Outline of pyrolysis in the flow reactor ( $T_f=1,273\text{ K}$ ,  $\phi=\infty$ ,  $t_r=0.41\text{ sec}$ ).

### 2.6.3 加熱炉の長さが反応に及ぼす影響

混合気流量が 2.7 L/min, 加熱領域が 300 mm の条件と, 混合気流量が 5.4 L/min, 加熱領域が 600 mm の条件について, 反応流動管に沿った全体の反応を図 2.13 に示す。これらの条件は, 当量比  $\phi = 2.8$ , 加熱炉温度  $T_f = 1,173\text{ K}$  であり, 加熱領域の滞留時間が同じ条件 (滞留時間 0.88 sec) である。加熱領域 300 mm と 600 mm の結果を比較すると, これら 2 つの条件間のベンゼン質量濃度の差は 2% 程度であり, どちらも濃度にほとんど差は生じなかった。また, 酸素および二酸化炭素の濃度も, 加熱領域 300 mm と 600 mm で同様の傾向を示した。酸素は加熱領域で消費され, 加熱領域下流でわずかに残存していた。二酸化炭素は加熱領域の下流で検出されるが, 加熱炉の長さによる違いは見られなかった。これらの結果から, 滞留時間が同じであれば加熱領域の長さが異なっても全体の反応に影響はないことが分かる。

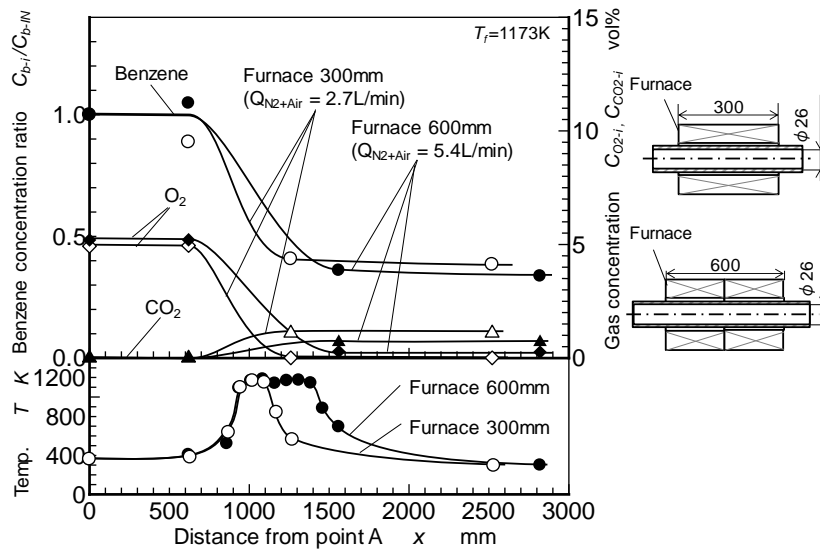


Figure 2.13 Comparison of the single and double furnaces results ( $T_f = 1,173\text{ K}$ ,  $\phi = 2.8$ ,  $t_r = 0.88\text{ sec}$ ).

## 2.7 PAHの解析ソフトウェア概要

### 2.7.1 数値計算の概要

数値計算のソフトウェアにはCHEMKIN-PROを用いた。CHEMKIN-PROは、反応速度論に基づく化学反応シミュレーションのためのソフトウェアである。気相および固体表面上の化学反応に対応していて、反応の進行に伴う化学種の変化や温度の変化のシミュレーションが可能である。なお、本研究では気相の化学反応のみを考慮しているため、固体表面上の化学反応についての計算は行っていない。

CHEMKIN-PROでは、Gas-phase Kinetics modelとThermodynamics Dataを用いて反応の計算を行っている。Gas-phase Kinetics modelは気相化学反応シミュレーションに用いる各化学種および素反応を計算するモデルである。各素反応に対して頻度因子 $A$ 、温度乗数 $n$ 、活性化エネルギー $E$ が与えられていて、これらを用いて各素反応の反応速度定数を計算する。Thermodynamics Dataは各化学種の熱力学データを与えるモデルであり、熱力学データを用いてエンタルピー $H$ やエントロピー $S$ の計算を行っている。

以下の反応を仮定した場合、



正反応の反応速度  $\vec{v}$  mol/cm<sup>3</sup> · sec および逆反応の反応速度  $\hat{v}$ は,

$$\vec{v} = k_f[A][B] \quad (2.6)$$

$$\hat{v} = k_r[C][D] \quad (2.7)$$

で表される。ここで、 $k_f$ は正反応の反応速度定数、 $k_r$ は逆反応の反応速度定数、 $[X]$ は標準状態におけるモル濃度 mol/Ncm<sup>3</sup>である。平衡状態では $\vec{v} = \hat{v}$ となるため、平衡定数 $K_c$ は

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (2.8)$$

で表せる。正反応の反応速度定数 $k_f$ は

$$k_f = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.9)$$

により求めている。ここで $R$ はガス定数、 $T$ は温度である。広い温度範囲での反応速度定数を得るため、一般的なアレニウス式に温度 $T$ および温度乗数 $n$ が加えられた式(2.9)の修正アレニウス式の形に整理されている。ギブスエネルギー $G$ は、エンタルピー $H$ 、エントロピー $S$ 、温度 $T$ から、

$$G = H - TS \quad (2.10)$$

により得られる。反応前の化学種と反応後の化学種のギブスエネルギーの差を $\Delta G$ とすると、平衡定数は

$$K_c = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (2.11)$$

となる。この平衡定数 $K_c$ と正反応の反応速度定数 $k_f$ から、逆反応の反応速度定数 $k_r$ は

$$k_r = \frac{k_f}{K_c} \quad (2.12)$$

によって得られる。

ある温度で素反応が平衡状態に達している場合、各化学種の反応次数を考慮すると、式(2.8)は

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^{v_C}[D]^{v_D}}{[A]^{v_A}[B]^{v_B}} \quad (2.13)$$

と表せる。 $v_A, v_B, v_C, v_D$ はそれぞれ、 $A, B, C, D$ の化学量論係数である。反応物や生成物が気体の場合、反応に関与する化学種の量は圧力(分圧) $p_i$ で( $i = 1, \dots, n$ )表すことが

できる。圧力単位で表すと、

$$K_p = \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \quad (2.14)$$

が得られる。また、モル分率  $X_i$  を用いた平衡定数  $K_X$  は、

$$K_X = \frac{X_C^{v_C} X_D^{v_D}}{X_A^{v_A} X_B^{v_B}} \quad (2.15)$$

で表せる。全圧を  $p$  とすると、 $p_i, X_i$  および全モル濃度  $C$  の間には

$$p_i = X_i p \quad (2.16)$$

$$p = CRT \quad (2.17)$$

が成り立つため、 $K_c, K_p, K_X$  の間には

$$K_p = p^{\Delta v} K_X \quad (2.18)$$

$$K_c = \left(\frac{p}{RT}\right)^{\Delta v} K_X \quad (2.19)$$

の関係が成り立つ。 $\Delta v$  は化学反応式における生成系と反応系における化学種の化学量論係数の差である。CHEMKIN での気相反応の反応計算においては、全ての種の標準状態の熱力学特性は温度のみの関数としている。ある化学種の標準状態の定圧モル比熱  $C_p^0$  は、

$$\frac{C_p^0}{R} = \sum_{m=1}^M a_m T^{(m-1)} \quad (2.20)$$

により得られる。ここで、 $M$  は多項式の係数の総数であり、 $a_m$  は熱力学特性に適合する多項式の係数で単位は  $1/K^{M-1}$  である。この係数は Thermodynamics Data に記載されている 14 個の係数であり、熱力学データは温度範囲を 300~1000 K, 1000~5000 K に分け、2 組の係数を用いて計算を行う方式になっている。各温度でのモル比熱は、

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (2.21)$$

により得られる。

各化学種の標準状態でのエンタルピー  $H^0$  は、標準状態のモル比熱の積分により得られ、

$$H^0 = \int_0^T C_p^0 dT + H^0(0) \quad (2.22)$$

$$\frac{H^0}{RT} = \sum_{m=1}^M \frac{a_m T^{(m-1)}}{m} + \frac{a_{M+1}}{T} \quad (2.23)$$

となる。各温度におけるエンタルピーは

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2.24)$$

により得られる。

各化学種の標準状態でのエントロピー $S^0$ は、

$$S^0 = \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT + S^0(0) \quad (2.25)$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + \sum_{m=2}^M \frac{a_m T^{(m-1)}}{(m-1)} + a_{M+2} \quad (2.26)$$

となる。各温度におけるエントロピーは、

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (2.27)$$

により得られる。

### 2.7.2 数値計算フロー

図 2.14 に数値計算のフローチャートを示す。図中の化学種を示す枠の縦幅はモル数の増減、横幅は体積の増減を示す。

- (1) ある時間ステップ  $i-1$  における体積  $V_{i-1}$ 、温度  $T_{i-1}$ 、モル数  $N_{i-1}$  の混合気を示す。混合気の成分はベンゼン、酸素、生成物 (HC や PAH)、窒素である。
- (2) 温度条件によって体積およびモル濃度は変化するため、混合気を標準状態の温度および体積に換算する。
- (3) 窒素のような反応に関与しない成分を除き、ベンゼン、酸素、生成物からなる 1 モルの混合気を算出する。化学種  $k$  の標準状態のモル濃度を  $[X_k]$  mole/Ncm<sup>3</sup> とすると、モル分率は

$$X_k = \frac{[X_k]}{\sum_{j=1}^K [X_j]} \quad (2.28)$$

により得られる。

- (4) 時間ステップ  $i$  の反応計算を行う。標準状態の混合気 1 モルを対象として計算が行われる。式 (2.6) (2.7) および (2.9) に示したように、化学反応速度は温度に依存する。時間ステップ  $i$  における温度  $T_i$  によって反応速度定数  $k$  が変化する。
- (5) 時間ステップ  $i$  の反応計算の終了。
- (6) 計算の終了時のモル数は、反応前の 1 モルよりも増加あるいは減少する。反応の進行に伴う化学種  $X_i$  ( $n$  種の化学種であり  $i = 1, \dots, N$ ) のモル数の変化は化学量論係数  $\nu_i$  に比例するため、 $X_i$  のモル数の変化量を  $dN_i$  とすれば、反応の進行度  $\xi$  は

$$d\xi = \frac{dN_i}{\nu_i} \quad (2.29)$$

と表せる。化学反応速度  $v$  は、反応に関与している化学種のモル濃度  $X$  の時間的な変化であるため、

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt} \quad (2.30)$$

で表せ、反応が生じている系の体積を  $V$  とすると、式(2.29)から

$$V = \frac{1}{v} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.31)$$

と表される。反応の進行に伴うモル数の変化により、体積（図中の横幅）が変化している。

- (7) 反応の前後でのモル数の変化を、混合気中の全てのベンゼン、酸素、生成物に適用する。化学種  $k$  の標準状態のモル濃度  $[X_k]$  mole/Ncm<sup>3</sup> は、

$$[X_k] = X_k \frac{P}{R \sum X_k T_k} \quad (2.32)$$

により得られる。ここで、 $X_k$  は化学種  $k$  のモル分率、 $P$  は圧力、 $R$  はガス定数、 $T_k$  は化学種  $k$  の温度である。

- (8) 時間ステップ  $i$  の反応計算後の混合気の状態を示す。反応によってベンゼン、酸素、生成物のモル数が増加した場合、反応に関与しない窒素は相対的に比率が低下する。
- (9) 標準状態の濃度の結果を基に、時間ステップ  $i$  における体積  $V_i$ 、温度  $T_i$ 、モル数  $N_i$  の混合気の計算結果を得る。反応によってモル数が増加した場合、図に示すように反応前 (1) よりも体積が増加する。



(10)反応によってモル数が変化した混合気を対象とし、再び混合気 1 モルを算出する。

図の (4) に戻り、この混合気 1 モルを用いてステップ  $i_{+1}$  の反応計算を行う。

式 (2.28) および式 (2.32) により得られた結果 ((6) から (10) の間の結果) は必要に応じて出力可能である。

CHEMKIN では混合気の合計が 1 モルになるように初期条件が規格化され計算が行われる。数値計算では、(6) から (4) を繰り返し、各時間ステップでの各化学種のモル分率を出力する。初期条件におけるベンゼンのモル分率を用いることで、 $t$  sec 反応した後のベンゼンあるいは PAH のモル分率を規格化し、初期ベンゼンに対する相対モル比を算出する。初期条件におけるベンゼンのモル分率を  $X_{B(0)}$ 、 $t$  sec 反応後のベンゼンのモル分率を  $X_{B(t)}$  とすると、反応後のベンゼンの相対モル比は

$$\frac{X_{B(t)}}{X_{B(0)}} = \frac{\frac{[X_{B(t)}]}{\sum_{j=1}^K [X_{B(t)}]}}{\frac{[X_{B(0)}]}{\sum_{j=1}^K [X_{B(0)}]}} \quad (2.33)$$

により得られる。PAH のモル分率についても同様に規格化し、初期ベンゼンに対する相対モル比を算出する。

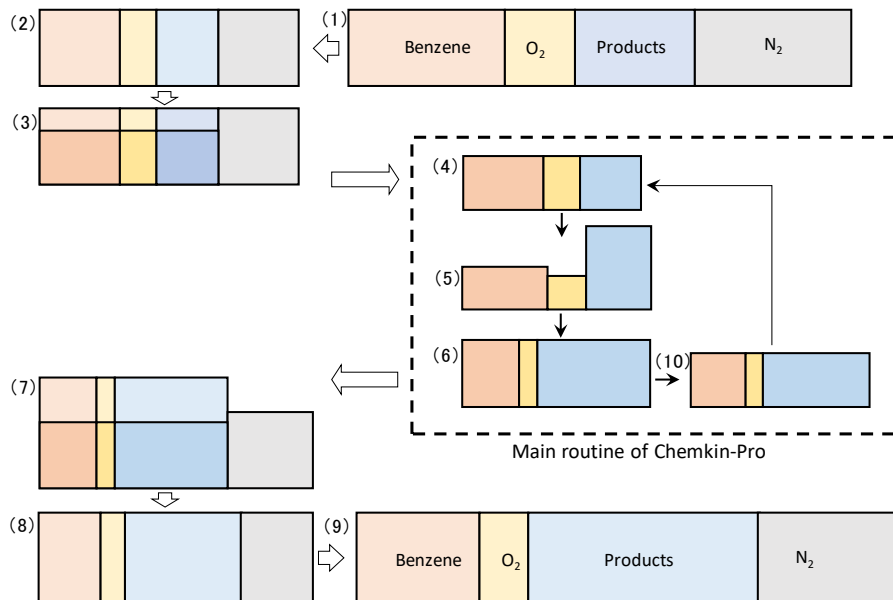


Figure 2.14 Numerical calculation flowchart.

### 2.7.3 化学反応モデル

本研究では、PAHの反応を含む5種類のGas-phase Kinetics model [5-9]を用い、それぞれ解析を行った。なお、Thermodynamics Data は各気相反応モデルに付随するデータを使用した。本研究で用いたGas-phase Kinetics modelを表2.6に示す。

Table 2.6 Gas-phase Kinetics models.

Model	Specification	Species and Reactions
Model-A	Wang and Frenklach model	101 species and 543 reactions
Model-B	Marinov et al. model	156 species and 680 reactions
Model-C	Primary Reference Fuels (PRF) + PAH model	300 species and 11790 reactions
Model-D	KAUST PAH model 1	231 species and 1350 reactions
Model-E	KAUST PAH model 2	202 species and 1351 reactions

Model-A (Wang and Frenklach model) は、C1~C16までの炭化水素を考慮しており、4環までのPAH成長反応を含むモデルである[5][6]。101の化学種と543の素反応からなるモデルで、化学種および素反応数は比較的少なく、簡略化されたモデルである。Model-B (Marinov et al. model) は、Model-Aと同様にPAHを含むC1~C16までの炭化水素を考慮しており、Model-Aよりも炭化水素と酸素の反応が多く含まれたモデルである[7][8]。Model-C (Primary Reference Fuels + PAH model) は、300の化学種と11790の素反応からなり、PAHを含むC1~C20までの炭化水素を考慮したモデルである[9-11]。このモデルは化学種および素反応数が多い詳細なモデルである。Model-D (KAUST PAH model 1) は、ガソリンサロゲート燃料を対象として作られていて、6環までのPAH成長反応を考慮したモデルである[12-14]。主に炭素数の大きい炭化水素の反応を考慮しており、炭素数の小さい炭化水素の反応(C1~C4)は一部省略されている。Model-E (KAUST PAH model 2) は、KAUST PAH model 1と同様に6環までのPAH成長反応を考慮したモデルであり、炭素数の小さい炭化水素の反応(C1~C4)を含めたモデルである[15][16]。

本研究では、4環のピレンまでのPAH生成過程を対象とするため、ピレンの生成反応が考慮されたモデルが最低限必要である。しかし、化学反応モデルに含まれる化学種の中で最も炭素数の大きなPAHがピレンの場合、生成されたピレンはそれ以上多環化

が進行しないため、実際よりもピレンの濃度が高く算出されることが考えられる。したがって、本研究では6環および7環のPAHまで考慮されているModel-C, D, Eが有用である。

Model-A や B のように化学種および素反応数の少ないモデルは計算が単純であり、計算時間は短い。一方、Model-C のように化学種および素反応数が多いモデルは、連立して解く反応式の数が増えるため、計算時間が長くなる。火炎モデルやエンジンモデルなど、複雑な計算を行うモデルでは計算時間が非常に長くなることが予想されるため、モデルに合わせて適切な化学反応モデルを使用することが重要である。

第1章4節に示したように、ベンゼンの熱分解によって生じる主要な炭化水素は $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  等である。前述の5種類のモデルはベンゼンの熱分解によってこれらの主要な炭化水素 ( $C_2\sim C_4$  の炭化水素) が生じる素反応が含まれている。また、アセチレンはO や OH ラジカルと反応することでホルムアルデヒドを生成した後、CO となることが知られている (第1章4節参照)。この主要なCOの生成反応についても、5種類の気相反応モデルに含まれている。これらの5種類のモデルを用いてそれぞれ数値計算を行い、実験結果との比較により数値計算の妥当性を確認する。そして、実験結果と定性的な一致を示したモデルを用い、化学反応の経路の解析を行う。

## 2.8 反応流動管のモデル化

### 2.8.1 Plug Flow Reactor モデル

数値解析を行うにあたり、まず反応流動管実験装置をモデル化した。反応流動管内の流れをプラグフローと仮定し、図2.15に示すPlug Flow Reactor (PFR) modelを導入した。反応流動管の内径を自在に変えることができるよう、PFR入口の径、加熱領域の径、PFR出口の径をそれぞれ $D_{in}$ ,  $D_f$ ,  $D_{out}$ とし、PFR断面積は $A_{in}$ ,  $A_f$ ,  $A_{out}$ とした。反応流動管の長さは $x$  mm, 時間は $t$  secである。PFRモデルは、入口部の混合気の流量、温度、圧力を指定する。PFR内の温度分布は任意に与えることが可能である。

### PFR model

- Mixture gas flow rate
- Mixture gas temperature
- Pressure

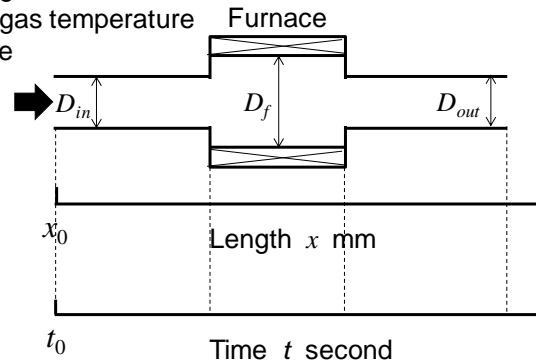


Figure 2.15 Plug flow reactor model.

数値計算に用いる混合気の初期条件は、表 2.1 に示した実験条件と同様にした。数値計算に用いる混合気の初期条件を表 2.7 に示す。ベンゼンあるいはベンゼン-酸素混合気はそれぞれ窒素によって希釈されていて、当量比  $\varphi = \infty, 6.2, 2.8$  条件はそれぞれ、希釈率  $DR = 53, 24, 14$  である。

Table 2.7 Initial condition of mixture.

Equivalence ratio $\varphi$	Mol. of $C_6H_6$ [mol/sec]	Mol. of $O_2$ [mol/sec]	Mol. of $N_2$ [mol/sec]	Dilution ratio $DR$
$\infty$	0.0019	—	0.0981	53
6.2	0.0019	0.0023	0.0958	24
2.8	0.0019	0.0050	0.0931	14

#### 2.8.2 断熱かつ等圧条件での反応による温度変化

等圧条件かつ断熱条件で計算を行う場合、吸熱および発熱反応によって PFR 内の温度が変化する。当量比  $\varphi = \infty, 6.2, 2.8$  条件について、時間経過に伴う PFR 内の温度の変化を図 2.16 に示す。これは、PFR 内径が 26 mm で一定、混合気流量が  $37.4 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、圧力が 1 atm、混合気の初期温度が 1,273 K の場合の計算結果である。

酸素が存在しない  $\varphi = \infty$  条件では反応後 10 sec で、初期温度の 1,273 K から約 22 K 温度が低下した。無酸素条件では吸熱反応となり、時間の経過に伴い温度が低下した。

一方、混合気に酸素が存在する  $\varphi = 6.2$  と  $2.8$  条件は、どちらも発熱反応となり、時間の経過に伴い温度が上昇した。  $\varphi = 6.2$  条件では、反応後 10 sec で約 165 K 温度が上昇し、  $\varphi = 2.8$  条件では約 369 K 温度が上昇した。これらの温度変化は希釈率に依存しており、例えば  $\varphi = \infty$  条件では、希釈率を小さくすると温度低下量は増加し、希釈率を大きくすると温度低下量は減少する。

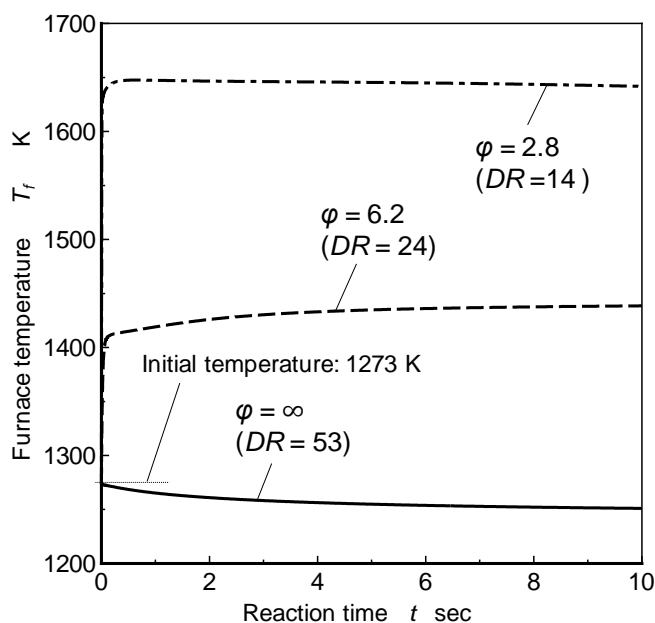


Figure 2.16 Numerical calculations under adiabatic conditions.

このように、反応全体で見た場合、酸素が存在しない  $\varphi = \infty$  条件では吸熱反応となりエンタルピーが増加し、酸素が存在する  $\varphi = 6.2$ ,  $2.8$  条件では発熱反応によってエンタルピーは減少する。断熱条件での計算では、吸熱および発熱反応によって温度が変化し、この温度変化自体が化学反応の進行に影響を及ぼす。しかし反応流動管の実験では、流路の側壁面を通して熱の出入りがあり、吸熱および発熱の反応に関わりなく温度が一定に保たれている。そこで、数値計算においても、吸熱および発熱反応による温度変化が生じないよう等温条件での数値計算を行うこととした。

### 2.8.3 反応流動管の温度モデル

PFRの各位置は、図2.17に示すように、PFR入口部 $x_0$ 、昇温開始部 $x_1$ 、加熱炉入口部 $x_2$ 、加熱炉出口部 $x_3$ 、冷却終了部 $x_4$ 、PFR出口部 $x_5$ とした。本研究では、実験での温度分布（図2.3および2.4）と合わせるために、PFR入口部の温度を $T_{in}$ 、加熱炉温度を $T_f$ 、PFR出口の温度を $T_{out}$ とし、以下の式を用いて温度を与えた。PFR入口から昇温開始点の区間（ $x_0 \sim x_1$ ）は一定の温度に保持されるため以下のようなになる。

$$x_0 \leq x \leq x_1 : T_{(x)} = T_{in} \quad (2.34)$$

反応流動管実験装置の加熱炉で混合気を加熱すると、混合気の温度は徐々に上昇し、加熱炉内で最高温度に到達する。このとき、混合気は加熱炉の温度に関わらず温度上昇途中の低温から反応が開始すると考えられる。そこで、混合気が加熱炉の温度まで昇温する区間（ $x_1 \sim x_2$ ）は、正弦曲線（sine curve）を用いることで

$$x_1 \leq x \leq x_2 : T_{(x)} = T_{in} + \frac{T_f - T_{in}}{2} \left[ 1 + \sin \left\{ \frac{\pi}{2} \left( \frac{2x - x_1 - x_2}{x_2 - x_1} \right) \right\} \right] \quad (2.35)$$

と仮定し、徐々に温度が上昇することで低温からの反応進行を考慮した温度モデルとした。加熱炉の区間（ $x_2 \sim x_3$ ）は

$$x_2 \leq x \leq x_3 : T_{(x)} = T_f \quad (2.36)$$

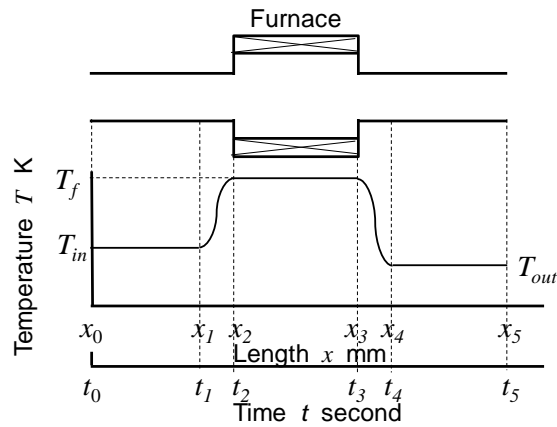
となる。加熱された混合気が室温まで冷却される区間（ $x_3 \sim x_4$ ）についても、混合気の温度は徐々に低下するため、式（2.35）と同様に正弦曲線を用いて

$$x_3 \leq x \leq x_4 : T_{(x)} = T_f + \frac{T_{out} - T_f}{2} \left[ 1 + \sin \left\{ \frac{\pi}{2} \left( \frac{2x - x_3 - x_4}{x_4 - x_3} \right) \right\} \right] \quad (2.37)$$

とした。室温まで冷却された後はPFR出口まで一定の温度に保持されるため

$$x_4 \leq x \leq x_5 : T_{(x)} = T_{out} \quad (2.38)$$

となる。この温度モデルを用いると、PFRに沿った温度の分布は図2.17に示すような分布となる。



**Temperature model in PFR**

$$\begin{aligned}
 x_0 \leq x < x_1 & \quad T(x) = T_{in} \\
 x_1 \leq x < x_2 & \quad T(x) = T_{in} + \frac{T_f - T_{in}}{2} \left[ 1 + \sin \left\{ \frac{\pi}{2} \left( \frac{2x - x_1 - x_2}{x_2 - x_1} \right) \right\} \right] \\
 x_2 \leq x < x_3 & \quad T(x) = T_f \\
 x_3 \leq x < x_4 & \quad T(x) = T_f + \frac{T_{out} - T_f}{2} \left[ 1 + \sin \left\{ \frac{\pi}{2} \left( \frac{2x - x_3 - x_4}{x_4 - x_3} \right) \right\} \right] \\
 x_4 \leq x < x_5 & \quad T(x) = T_{out}
 \end{aligned}$$

Figure 2.17 Plug flow reactor model.

図 2.16 に示したように、酸素が存在しない  $\phi = \infty$  条件では吸熱反応となるため、外部から熱を与えることで加熱炉内の温度が一定となる。一方、酸素が存在する  $\phi = 6.2$  や 2.8 条件では発熱反応となるため、熱を外に逃がすこと（冷却）で加熱炉内の温度が一定になる。PFR は図 2.18 に示すように一次元のモデルであり、前述の温度分布を PFR の外部から与えることで、混合気を等温状態で反応させる。一次元モデルであるため、半径方向の温度勾配や体積変化は考慮されない。

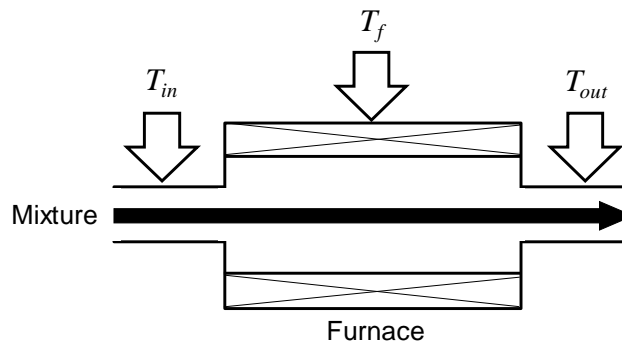


Figure 2.18 One-dimensional model of plug flow reactor.

#### 2.8.4 滞留時間の算出

実験における加熱炉滞留時間は、混合気流量、反応管断面積、加熱炉の長さから算出している。滞留時間の設定を実験および計算で統一するため、数値計算における加熱炉滞留時間は、 $(x_2 \sim x_3)$  の区間における時間  $(t_3 - t_2)$  とした。

化学種  $i$ , モル質量  $M_i$  g/mol, 質量流量  $Y_i$  g/sec とすると, モル流量  $\dot{M}_i$  mol/sec は

$$\dot{M}_i = \frac{Y_i}{M_i} \quad (2.39)$$

であり, 総モル流量  $\dot{M}_{total}$  mol/sec は,

$$\dot{M}_{total} = \sum_i \dot{M}_i \quad (2.40)$$

で表される。そして, モル分率  $X_i$  は

$$X_i = \frac{\dot{M}_i}{\sum_i \dot{M}_i} \quad (2.41)$$

である。

図 2.19 に, 温度および圧力固定の状態では化学反応が生じた際の概略を示す。ある時刻  $t$  sec に化学種  $i$  のモル分率が  $X_{i(t)}$  であった場合, 時刻  $\Delta t$  sec 後に化学種  $i$  のモル分率は  $X_{i(t+\Delta t)}$  となる。このとき, 圧力一定および温度固定 (化学反応による, 吸熱および発熱による温度の変化を考慮しない) とすることで, 化学反応により分子数が変化した際, 圧力は変化せずに体積流量が変化し, 流速が変化する。この流速を用いて加熱炉内の滞留時間を算出した。実験では, 窒素での希釈により化学反応による分子数の変化は滞留時間に影響しないとしたが, 数値計算では分子数の変化による体積流量の変化が考慮されている。PFR 入口部, 加熱炉部, 出口部の断面積をそれぞれ  $A_{in}$ ,  $A_f$ ,  $A_{out}$  とすると,

$$A_{in} = \frac{D_{in}^2}{4} \pi \quad (2.42)$$

$$A_f = \frac{D_f^2}{4} \pi \quad (2.43)$$

$$A_{out} = \frac{D_{out}^2}{4} \pi \quad (2.44)$$

で表される。体積流量を  $V_{total}(x)$  m<sup>3</sup>/sec とすると,

$$V_{total}(x) = \dot{M}_{total} \cdot \frac{22.4}{10^3} \cdot \frac{T(x)}{273} \quad (2.45)$$



であるため、PFR 内の断面積  $A(x)$ を用いることで、速度  $S(x)$  m/sec は

$$S(x) = \frac{V_{total}(x)}{A(x)} \quad (2.46)$$

により得られる。したがって、加熱炉内における滞留時間は

$$x(t) = \int_{t_2}^{t_3} S(x)dt \quad (2.47)$$

により算出することができる。

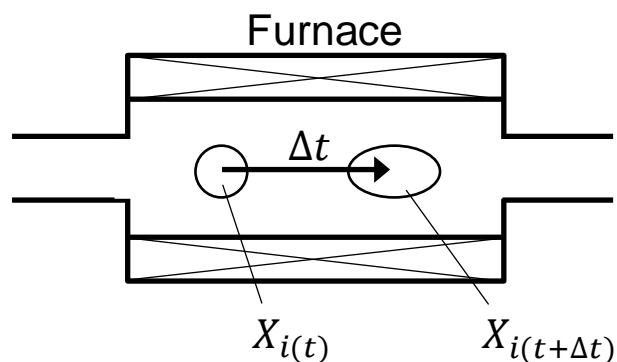


Figure 2.19 Chemical reaction model.

## 2.9 第2章のまとめ

1. 酸素付加条件では、加熱領域の下流で二酸化炭素と PM が検出された。二酸化炭素などのガス濃度や PM 濃度は、加熱領域より下流の C 点と D 点の領域で一定の濃度を保っており、PM の生成を含むすべての反応は、加熱炉出口から C 点にかけての温度低下によって全ての反応が停止した。あるいは、混合気の反応が十分に進行し、ほぼ最終平衡状態に到達したことで、全ての反応が停止した。
2. 無酸素条件 ( $\varphi = \infty$ ) では、加熱領域の下流で PM が検出された。酸素が存在しない条件であっても、ベンゼンの熱分解によって生成された物質から PM が生成される。
3. 等圧条件かつ断熱条件で数値計算を行う場合、反応の進行に伴い温度が変化する。この温度変化は希釈率に依存するが、実験での希釈率条件で数値計算を行った場合、酸素が存在しない  $\varphi = \infty$  条件では吸熱反応となりエンタルピーが増加し、反応後 10 sec で、初期温度の 1,273 K から約 22 K 温度が低下する。混合気に酸素が存在

する  $\varphi = 6.2$ , 2.8 条件は発熱反応となりエンタルピーは減少し, 時間の経過に伴い温度が上昇する.  $\varphi = 6.2$  条件では, 反応後 10 sec で約 165 K 温度が上昇し,  $\varphi = 2.8$  条件では約 369 K 温度が上昇する.

4. 本研究では等温条件での数値計算を用いた. 等温条件では, 酸素が存在しない  $\varphi = \infty$  条件では吸熱反応となるため, 外部から熱を与えることで加熱炉内の温度が一定となる. 酸素が存在する  $\varphi = 6.2$  や 2.8 条件では発熱反応となるため, 熱を外に逃がすことで加熱炉内の温度が一定になる. 数値計算の結果から, 反応流動管の中ではこのような加熱, 冷却が行われていることが明らかになった.
5. 本研究では, 5 種類の Gas-phase Kinetics model を用いて数値計算を行う. これらの Gas-phase Kinetics model は PAH 生成反応を考慮したモデルであり, C16~C20 の PAH まで含まれている.

#### 参考文献

- [1] K. C. Hou, H. B. Palmer, The Kinetics of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 863-868.
- [2] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2427-2437.
- [3] 早川和一, 多環芳香族炭化水素類の挙動と毒性に関する研究-東アジアを中心に-, *大気環境学会誌*, 47 (2012) 105-110.
- [4] 早川和一, 鳥羽陽, 亀田貴之, 唐寧, 有害性ニトロ多環芳香族炭化水素類を対象とする分析法の開発と環境動態解析, *分析化学*, Vol.56. No.11 (2007) 905-920.
- [5] H. Wang, M. Frenklach, A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames, *Combustion and Flame*, 110 (1997) 173-221.
- [6] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C<sub>2</sub> Hydrocarbons, *Combustion and Flame*, 121 (2000) 122-136.
- [7] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. M. Vincitore, M. J. Castaldi, S. M.

- Senkan, C. F. Melius, Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed *n*-Butane Flame, *Combustion and Flame*, 114 (1998) 192-213.
- [8] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames, *Combust. Sci. Technol.* 116-117 (1996) 211-287.
- [9] C. Saggese, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, E. Ranzi, A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of benzene, *Combustion and Flame*, 160 (2013) 1168-1190.
- [10] E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A. P. Kelley, C. K. Law, Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 468-501.
- [11] C. Saggese, S. Ferrario, J. Camacho, A. Cuoci, A. Frassoldati, E. Ranzi, H. Wang, T. Faravelli, Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame, *Combustion and Flame*, 162 (2015) 3356-3369.
- [12] A. Raj, I. D. C. Prada, A. A. Amer, S. H. Chung, A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons, *Combustion and Flame*, 159 (2012) 500-515.
- [13] S. Park, Y. Wang, S. H. Chung, S. M. Sarathy, Compositional effects on PAH and soot formation in counterflow diffusion flames of gasoline surrogate fuels, *Combustion and Flame*, 178 (2017) 46-60.
- [14] C. Shao, H. Wang, N. Atef, Z. Wang, B. Chen, M. Almalki, Y. Zhang, C. Cao, J. Yang, S. M. Sarathy, Polycyclic aromatic hydrocarbons in pyrolysis of gasoline surrogates (*n*-heptane/*iso*-octane/toluene), *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 993-1001.
- [15] Y. Wang, A. Raj, S. H. Chung, A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames, *Combustion and Flame*, 160 (2013) 1667-1676.
- [16] Y. Wang, A. Raj, S. H. Chung, Soot modeling of counterflow diffusion flames of ethylene-based binary mixture fuels, *Combustion and Flame*, 162 (2015) 586-596.

## 第3章 希釈率や滞留時間と反応の進行

### 3.1 第3章の目的

混合気の熱分解および酸化は加熱炉内で進行するため、これらの反応は加熱炉内の滞留時間によって変化すると考えられる。反応の初期段階と後期段階で同様の反応が進行しているとすれば、反応の初期段階のみの現象で反応全体を議論することが可能である。しかし、反応の初期段階と後期段階で別の反応が進行しているとすれば、それぞれに分けた検討を行う必要がある。そこで、ベンゼン濃度に対する滞留時間の影響を実験および CHEMKIN による数値解析により調査し、滞留時間が反応の進行に及ぼす影響を明らかにする。また反応進行の単純なモデルを構築し、実験で得られた結果に対応する反応進行の度合いを推定する。なお、この章で取り扱う数値解析の結果は、Model-E (KAUST PAH model 2) の Gas-phase Kinetics model を用いて得られた結果である。この数値解析モデルの詳細やこのモデルを選定した理由については第5章で記述する。

### 3.2 当量比と滞留時間

#### 3.2.1 ベンゼンの質量濃度に対する滞留時間の影響

ベンゼンの質量濃度に対する滞留時間の影響を図 3.1 に示す。加熱炉の温度は 1,073 K である。D 点でサンプリングされたベンゼン濃度 ( $C_{b-D}$ ) は、供給ベンゼン濃度 ( $C_{b-m}$ ) で正規化した。

図 3.1 に示すように、加熱領域の温度が低い場合、無酸素条件ではベンゼンの質量濃度の変化は計測結果として認められなかった。これは、1,073 K の温度条件で滞留時間が 2.4 sec ではベンゼンの熱分解が生じないことを意味する。そして混合気に酸素を付加した場合、酸素濃度の増加に伴いベンゼンの質量濃度は減少した。

滞留時間の増加に伴いベンゼンの質量濃度は急激に減少した。滞留時間が 2 sec 以上長くなるとベンゼンの質量濃度の減少は顕著で、初期ベンゼン濃度に対して 1%以下になるが減少そのものは緩慢になった。これは、反応速度がベンゼンの質量濃度に比例していて、ベンゼンの質量濃度の減少に伴い反応の進行が遅くなるためである。滞留時間が十分に長い場合、混合気は熱分解および酸化後に平衡状態になる。図 3.1 の結果から、滞留時間 2 sec 以降は平衡状態に近い状態であるが、反応がゆっくり進行しているため

濃度の減少が緩慢になっていると考えられる。そこで、ここでは滞留時間 2 sec 以降を準平衡状態とした。滞留時間が 2 sec より短い場合は、加熱炉出口から C 点の間の冷却効果により反応が途中で停止し、その段階でベンゼン濃度の減少も停止していると考えられる。

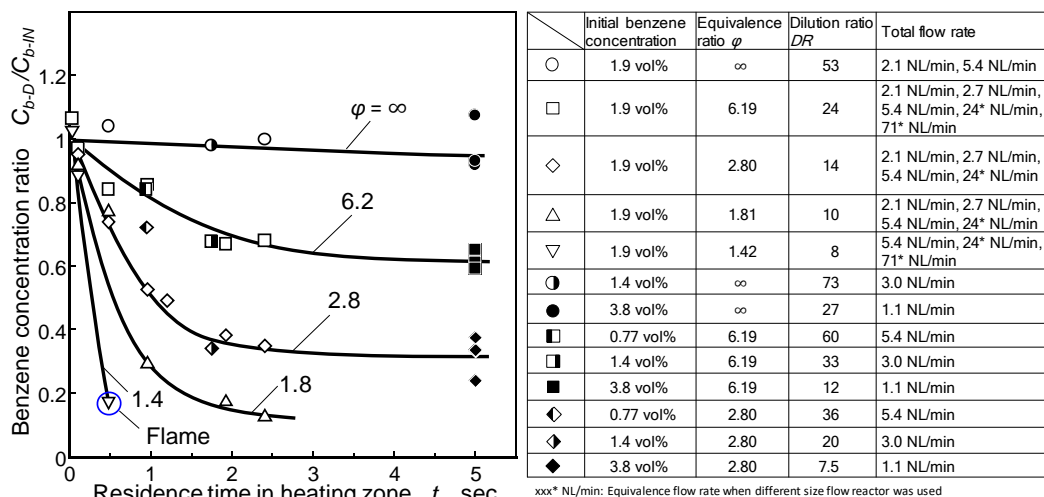


Figure 3.1 Effect of residence time on benzene pyrolysis ( $T_r = 1,073$  K).

### 3.2.2 拡散火炎内の混合気の滞留時間

第 1 章 5 節に示したように、Kobayashi ら[1]はベンゼンおよびヘキサンを用いてプール火炎を形成し、火炎内の PAH および Soot の生成が生じる位置と温度を測定している。Kobayashi らのヘキサンを用いたプール火炎の燃料流量は 3.0 mg/s であることから、火炎中心軸上の温度を 1,073 K と仮定すると蒸発速度を算出することができ、その速度をもとに火炎内で PAH が生成される位置までの滞留時間（所要時間）の概要を推定することができる。ヘキサン火炎内で PAH が生じる位置が燃料プールから火炎下流に約 15 mm の位置であることから、PAH が生成される位置までの火炎内の滞留時間は約 0.09 sec であると推定された。

また、Soot についても同様に滞留時間（所要時間）を推定することができる。火炎内で Soot が生じる位置の温度を 1,173 K、燃料蒸気-空気混合気の当量比を 5 と仮定すると、火炎中心軸上の速度は約 0.78 m/sec であると推定される。Kobayashi らによると火炎内で Soot が生じる位置は燃料プールから火炎下流に 27 mm の位置であることから、Soot が生成されるまでの火炎内の滞留時間は約 0.11 sec であると推定された。

このように、火炎内の混合気の滞留時間は短く、PAHの生成に関する反応が完結する前にPAHの生成からSootの生成へと移行していると考えられる。またディーゼル噴霧の燃焼についても、燃料蒸気が反応場に次々と供給され、短い滞留時間でPAHやSootの生成へと移行している。したがって、反応流動管による短い滞留時間の実験により得られたベンゼンの減少や生成物の増加は、反応の初期段階の反応に対応する重要な結果であると言える。

### 3.2.3 当量比と希釈率が反応の進行に及ぼす影響

図3.1の右側に、混合気のベンゼン濃度条件をまとめて示した。第2章の実験装置の項目で示したように、混合気の流量を変えることにより滞留時間を変更した。また、ベンゼンの流量と希釈率を変化させることによって、当量比は同一であるが希釈率が異なる混合気の設定し、実験を行った。図3.1に示したベンゼン質量濃度の結果から、当量比が同じであれば希釈率が異なっても反応の進行に差はないことが分かる。したがって、熱分解および酸化によるベンゼンの減少率はベンゼン濃度の絶対値によって支配されるのではなく、混合気の当量比によって支配されることが明らかになった。

第1章5節に示したように、反応流動管を用いたHouら[2]やShuklaら[3-5]の研究は、本研究とは異なる希釈条件で実験が行われている。Shuklaらの実験では燃料濃度が高く、本研究よりも希釈率は低い。しかし、熱分解によるベンゼンの減少率が混合気の当量比に依存することを踏まえれば、希釈率が異なる既往の研究結果と本研究の結果の比較を行うことは可能であると言える。

$\phi = 1.4$ は理論化学量論比に近い高酸素濃度のため、加熱炉内で目に見える火炎が観察された。酸素による強い発熱反応が生じると冷却装置のない加熱炉内の温度制御が不可能になるため、この条件は本研究の対象から除外した。また、 $\phi = 1.8$ や $2.8$ についても目に見えない火炎が加熱炉内で存在している可能性がある。しかし、これらの条件は加熱炉内での発熱反応による温度変化が炉としての温度制御範囲内にあり、実際には無通電の加熱炉での自然冷却と通電時の発熱のバランスにより反応流動管内の混合気の温度を制御することができた。したがって、 $\phi = 1.4$ 以外の条件では発熱反応による温度上昇の影響はないと考えられる。

加熱炉の温度が 1,273 K におけるベンゼンの質量濃度に対する滞留時間の影響を図 3.2 に示す。図 3.1 と同様に、D 点でサンプリングされたベンゼン濃度 ( $C_{b-D}$ ) は供給ベンゼン濃度 ( $C_{b-IN}$ ) で正規化した。図 3.2 に示すように、加熱炉温度が 1,273 K に上昇すると無酸素条件でもベンゼン濃度が減少した。この結果から、酸素の有無に関わらず、温度の上昇によりベンゼンの熱分解が誘発されることが明らかとなった。

加熱炉温度 1,273 K の結果は 1,073 K (図 3.1) と同様に、滞留時間が一定時間以上であれば、最終的なベンゼン濃度は一定になる。しかし、温度の上昇によって化学反応速度が増加するため、1,073 K よりもより短い時間で準平衡状態に到達している。

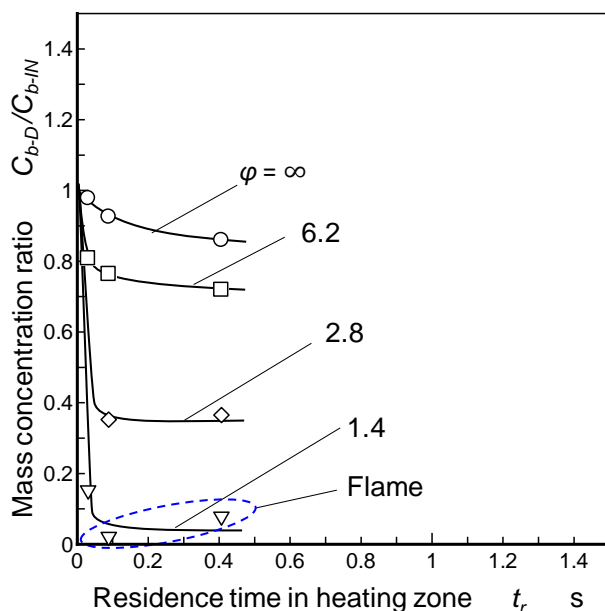


Figure 3.2 Effect of residence time on benzene pyrolysis ( $T_f = 1,273$  K).

### 3.2.4 実験結果と数値計算結果の比較

希釈率  $DR$  が変化すると流速は変化するが、数値計算では希釈に応じて加熱炉の長さを長くしている。したがって、反応の進行の観点からみれば、滞留時間（経過時間）で反応の進行を評価すれば  $DR$  は結果に影響を及ぼさないとと言える。数値計算によって得られた、ベンゼン濃度に対する滞留時間の影響の結果を図 3.3 に示す。加熱炉内の温度は 1,073 K であり、気相反応モデルに Model-E を用いた計算結果である。

無酸素条件における数値計算結果ではベンゼンの質量濃度がほとんど変化しておらず、1,073 K の温度条件では熱分解が生じない結果となった。これは実験結果 (図 3.1)

と同様であり、数値計算結果が妥当なものであると言える。酸素付加条件の場合、酸素濃度の増加に伴いベンゼンの質量濃度は減少した。また、滞留時間の増加に伴いベンゼンの質量濃度は急激に減少し、滞留時間 1 sec 以降ではベンゼンの質量濃度は減少して初期ベンゼン濃度に対して 1 % 以下になった。

図 3.1 と図 3.3 を比較すると、数値計算結果は実験結果よりもベンゼンの減少割合が約 20 % 大きい（酸素付加条件のみ）。しかし、滞留時間 2 sec 以降でベンゼン濃度の減少が緩慢になる傾向は、数値計算結果と実験結果で一致している。実験および数値解析の結果から、滞留時間が 2 sec よりも長ければ反応は十分に進行し、混合気は熱分解および酸化後に準平衡状態に到達していると考えられる。

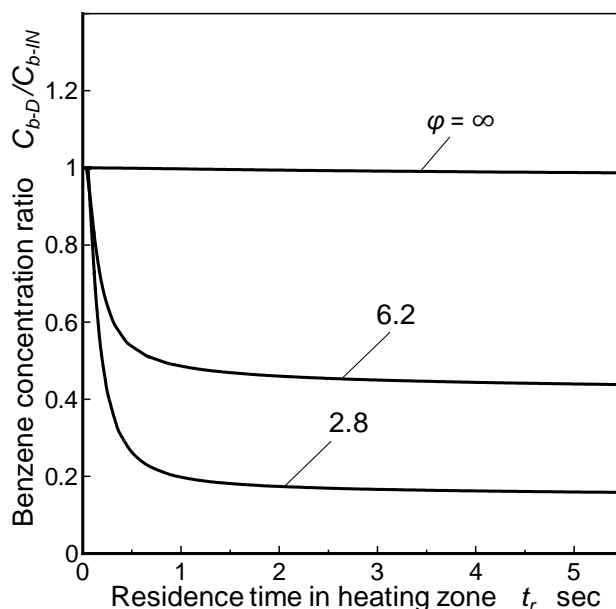


Figure 3.3 Effect of residence time on benzene pyrolysis (Simulation,  $T_f = 1,073$  K, KAUST PAH model 2).

### 3.2.5 反応流動管を用いた既往の研究との比較

第 1 章 5 節に示したように、Hou ら[2]や Shukla ら[3-5]は内径の小さい反応流動管を用いている。Hou ら[2]は内径 5 mm, 長さ 660 mm, 加熱領域長さ 254 mm の反応流動管を用いて 1,173K~1,523 K の温度範囲でベンゼンの熱分解の実験を行っており、滞留時間は 0.02 sec~0.25 sec である。Shukla ら[3-5]は、内径 14 mm, 長さ 560 mm, 加熱領域長さ 220 mm の反応流動管を用いて 1,140 K~1,507 K の温度範囲でトルエン



やベンゼンの熱分解の実験を行っていて、滞留時間は約 0.6 sec である。これらの研究と本研究の滞留時間を比較すると、本研究で準平衡状態とした滞留時間 2 sec は Hou らや Shukla らの滞留時間条件に比べて十分に長く、滞留時間 2 sec は反応の後期段階における化学反応を議論するのに十分な滞留時間であると言える。言い換えると、既往の研究では反応の初期段階の情報は得られているが、反応の後期段階の情報は得られておらず、次章に述べる滞留時間が 2 sec 以上の結果は反応の後期段階の新規の結果と言える。

### 3.3 反応進行の推定

#### 3.3.1 反応モデル

本章 2 節において、滞留時間が 2 sec 以上であればベンゼンは準平衡状態になることを明らかにした。全体の反応が 2 sec で最終段階まで到達していれば、2 sec の滞留時間条件下で得られた実験データを用いてベンゼンの熱分解の議論を行うことが可能となる。そこで、簡単な反応モデルを用いてベンゼンの熱分解の進行度を推定した。

炭化水素燃料は、熱分解、重合、部分酸化により他の化学物質に変化する。ベンゼンの熱分解反応を二種類の逆反応のない単純な一次反応と仮定すると、



で表すことができる。式 (3.1) および (3.2) は燃料濃度に比例して反応が進行する並列反応である。 $P_I$  は PM に変化しない PAH (例えば、図 6.1 における 2-ring-PAH(1)) や、SOF, HC, CO 等を代表とする物質を表し、 $P_{PM}$  は PM を意味する。ここで、 $k_I$  [1/sec] および  $k_{PM}$  [1/sec] は速度定数である。

炭化水素燃料が熱分解によって他の化学物質に変化すると、分子数は反応の前後で変化するが、総炭素分子数は変化しない。そこで、燃料と生成物の炭素分子数の収支を考慮し、次の式を仮定する。

$$[Fuel_0] = [Fuel] + [P_I] + [P_{PM}] \quad (3.3)$$

$$[Fuel_0] = [P_{I(\infty)}] + [P_{PM(\infty)}] \quad (3.4)$$

ここで、 $[Fuel]$ 、 $[P]$ 、 $[P_{PM}]$ は、それぞれ燃料、PMにならない中間生成物、PMの濃度 $[\text{kg}/\text{Nm}^3]$ である。これらの濃度は反応時間  $t$  とともに変化する。式 (3.3) は反応中の炭素収支で、式 (3.4) は反応後 ( $t=\infty$ ) の炭素収支である。式 (3.4) に示すように、燃料濃度は最終的にゼロになり、反応によって燃料炭素が  $P_I$  または  $P_{PM}$  に変化する。式 (3.1)、(3.2)、(3.3) を用いると、時間の関数としての反応速度方程式は次のようになる。

$$\frac{[Fuel]}{[Fuel_0]} = e^{-(k_I+k_{PM})t} \quad (3.5)$$

$$\frac{[P_I]}{[Fuel_0]} = \frac{k_I}{k_I+k_{PM}} (1 - e^{-(k_I+k_{PM})t}) \quad (3.6)$$

$$\frac{[P_{PM}]}{[Fuel_0]} = \frac{k_{PM}}{k_I+k_{PM}} (1 - e^{-(k_I+k_{PM})t}) \quad (3.7)$$

$[Fuel]$ 、 $[P]$ 、 $[P_{PM}]$ の濃度のうち2つの質量濃度の時間経過値が分かれば  $k_I$  と  $k_{PM}$  を推定することが可能である。しかし、燃料や生成物の中の炭素数を評価することは困難であった。そこで、ベンゼンと Dry 240 °C PM の質量は、燃料と PM の質量にほぼ比例すると仮定し、その濃度と炭素数より  $[Fuel][P_{PM}]$  を求めることにした。反応流動管を用いた実験によって得られたベンゼンと Dry 240 °C PM の質量濃度を用い、速度定数  $k_I$  および  $k_{PM}$  を求めた。なお、実験データは最小二乗法を用いて曲線近似を行った。得られた  $k_I$  および  $k_{PM}$  から、反応時間  $t_\infty$  での  $Fuel$  と  $P_{PM}$  の最終濃度を推定した。

### 3.3.2 反応モデルによる反応進行の推定

このモデルを用いることで、PM やその他の物質へのベンゼンの熱分解過程を大まかに推定することができる。ベンゼンの減少と Dry 240 °C PM の生成に対する滞留時間の影響の結果を図 3.4 および 3.5 に示す。

図 3.4 は無酸素条件でのベンゼンおよび Dry 240 °C PM の質量濃度推移の結果である。なお、プロットは実験により測定された結果であり、実線はモデルによって推定された結果である。無酸素条件における 1,073 K の熱分解では Dry 240 °C PM が生じないため、1,073 K 条件の推定結果はない。1,173 K および 1,273 K の実験結果では、滞留時間の増加に伴いベンゼンの質量濃度が減少した。モデルによる推定結果では、経過

時間が 2 sec までの間ではベンゼンの質量濃度が急激に減少し、Dry 240 °C PM は急激に増加する。経過時間が長くなるとこれらの濃度は停滞傾向を示す。反応速度は反応過程における残留燃料の質量濃度に比例するため、これらの傾向は合理的である。そして、経過時間が  $\infty$  sec の時点では平衡状態となり、逆反応を想定していないこのモデルでは、ベンゼンは残存していないはずである。

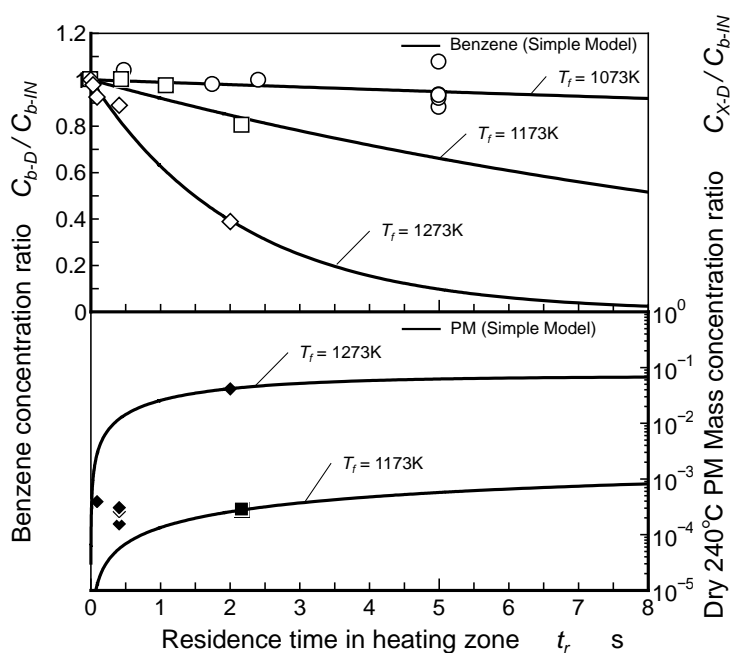


Figure 3.4 Residence time and reaction progress ( $\varphi = \infty$ ).

図 3.5 は  $\varphi = 6.2$  条件におけるベンゼンおよび Dry 240 °C PM の質量濃度推移の結果である。無酸素条件（図 3.4）と比較すると、全ての温度条件でベンゼンの消費量が多く、かつ Dry 240 °C PM の生成量も多い。モデルによる推定結果では、経過時間が 2 sec 以降もベンゼンの濃度がさらに低下し、Dry 240 °C PM の質量濃度はさらに増加した。しかし推定された質量濃度の結果は、最初の数秒の反応で最終値（滞留時間が十分に経過した後の平衡状態の値）に近づいたことを示している。

モデルによる推定結果から、滞留時間が 2 sec 付近の実験結果は最終値の約 80%であると推定された。滞留時間 2 sec 時点では燃料であるベンゼンの大半が消費されているため、2 sec 以降で反応率が低下すると予想される。滞留時間 2 sec の時点では完全な平衡状態にはなっていないが、ベンゼンの熱分解は十分に進行し、さらに PM の生成反応

も十分に進行している状態である。Soot の生成には前駆物質である PAH が十分に多環化する必要があるが、PAH の多環化には時間を要するため、PAH の多環化の過程は全体の反応の中で後期の反応であると考えられる。ベンゼンおよび PM の質量濃度の推定結果から、滞留時間 2 sec は反応全体の中では後期の反応段階に該当すると言える。

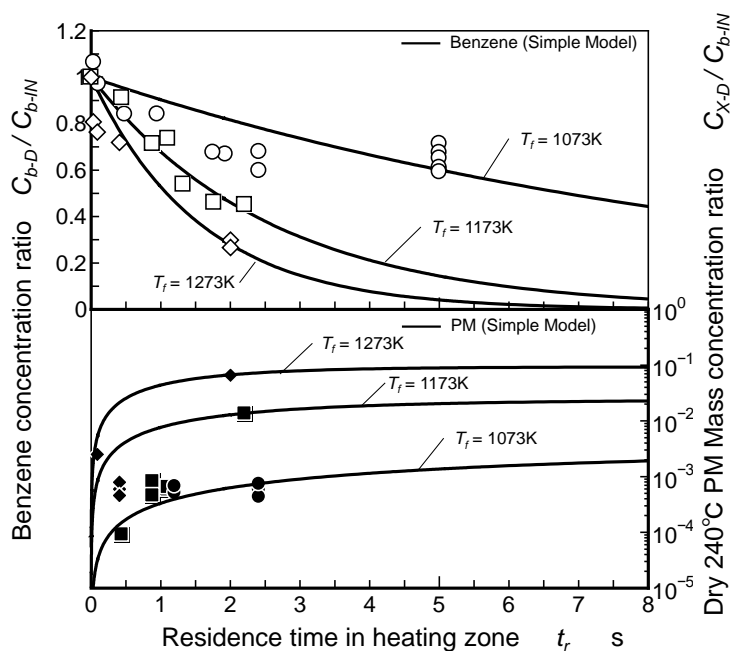


Figure 3.5 Residence time and reaction progress ( $\varphi = 6.2$ ).

### 3.3.3 本研究における滞留時間の取り扱い

図 3.4 および 3.5 に示した、モデルによって推定されたベンゼンの減少と PM の生成に対する滞留時間の影響の結果から、反応の進行は反応過程におけるベンゼンの濃度に比例していることが分かる。これは、反応速度が反応過程における残留燃料の濃度に比例するためである。したがって、残留燃料の濃度、つまりベンゼンの減少率を用いることで反応の進行度合いを示すことが可能であると考えられる。例えば、ベンゼンの減少率が 20 %程度であれば反応の初期段階であり、ベンゼンの減少率が 80 %程度であれば反応の後期段階であると考えられる。なお、この 80 %という設定は第 6 章 3 節の数値解析における後期段階の設定の基準にもなっている。

本研究では比較的低温におけるベンゼンの熱分解や PAH の生成を解析することを目的としている。本章 2 節に記述したように、実際の火炎内で PAH が生成するまでの時

間は 0.1 sec 程度であるため、反応流動管の実験でも滞留時間が短い場合の結果が重要である。しかし、反応の進行の程度は温度によって異なるため、反応流動管での滞留時間を仮に 0.2 sec に固定した計測を行ったとすると、低温の場合と高温の場合で、反応の進行度合いの異なる結果の比較になり、結果の解釈に温度だけでなく滞留時間の影響を含めて議論する必要が生じる。このことは、ベンゼンの熱分解や PAH の生成に対する温度の影響を考察する立場からは不都合である。

また、燃料の減少率を仮に 20 %程度に統一することで反応の進行度合いを固定し、温度ごとに滞留時間を変えることも理論上は可能である。しかし、燃料の減少率を固定するための予備実験の工程数が増えるため、現実的には実行不能である。さらに反応流動管出口から計測点 C の間での冷却、サンプリング時における反応の凍結の観点からも、滞留時間が短い場合は不確定要素が大きくなる。

これらの点を踏まえ、反応流動管での計測では反応流動管内の滞留時間が 2 sec 以降で反応が完結していて、滞留時間の考慮の必要がない結果をもとにベンゼンの熱分解や PAH の生成を調べることにした。一方、数値計算では時間ステップごとに計算結果が出力でき、燃料の減少率を固定して温度ごとに滞留時間を変えることが可能であることから、反応の初期に関しては数値計算で再検討を行うことにした。

### 3.4 第3章のまとめ

滞留時間による化学反応への影響を調べるため、実験および CHEMKIN による数値解析によって最終ベンゼン濃度に対する滞留時間の影響を調べた。また、実験によって得られたベンゼンおよび PM の質量濃度の結果を用い、簡単な反応モデルを構築してベンゼンの熱分解の進行度を推定した。得られた結果と第4章以降の方針を以下に示す。

1. 実験および CHEMKIN による数値計算の結果、1,073 K の温度条件ではベンゼンの熱分解はほとんど生じない。加熱温度の増加に伴いベンゼンの熱分解が生じる。
2. 熱分解と酸化によるベンゼンの消費は、ベンゼンの絶対濃度ではなく酸素基準の当量比が支配的である。
3. ベンゼンおよび PM の質量濃度からベンゼン熱分解の反応の進行を推定した結果、2 sec の滞留時間で反応した混合気は準平衡状態にある。

4. 滞留時間が短い条件での測定は不確定要素が大きくなることから、反応が十分に進行した 2 sec 以降の反応流動管の実験結果を用いれば、PAH や Soot の生成に対する温度や酸素濃度の影響を統一して検討することができる。
5. 上記の結果 4 を踏まえ、第 4 章では Soot について、第 5 章では PAH について実験結果をもとに検討を行うことにした。さらに反応の初期段階や後期段階の区分については、ベンゼンの減少率を基本に据えて数値計算の結果を用いて第 6 章にて再検討を行うことにした。

#### 参考文献

- [1] Y. Kobayashi, T. Furuhashi, K. Amagai, M. Arai, Soot precursor measurements in benzene and hexane diffusion flames, *Combustion and Flame*, 154 (2008) 346-355.
- [2] K. C. Hou, H. B. Palmer, The Kinetics of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 863-868.
- [3] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*. 112 (2008) 2362-2369.
- [4] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2427-2437.
- [5] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, In Situ Direct Sampling Mass Spectrometric Study on Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toluene Pyrolysis, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 8308-8324.

## 第4章 ベンゼンの熱分解およびPM生成に及ぼす温度および酸素の影響

### 4.1 第4章の目的

第3章に示したように、ベンゼンの熱分解の進行は温度の上昇によって速くなる。また、ベンゼンの熱分解がほとんど生じない低温（1,073 K）であっても、混合気中の酸素濃度の増加に伴ってベンゼンの熱分解の進行が早まることを示した。本章では、異なる当量比条件について1,073 K～1,338 Kの温度範囲でベンゼンの熱分解を行い、反応後のベンゼンの質量濃度、すなわち滞留時間が2 sec以上の場合のベンゼンの残存濃度を測定することで、ベンゼンの熱分解に及ぼす温度と酸素濃度の影響を明らかにすることを目的とする。

さらに、熱分解後のPM生成に及ぼす温度および酸素濃度の影響を解明するため、無酸素条件および酸素付加条件についてPMの質量濃度を測定する。第2章4節に示した手法により、Wet PM（水分やSOF等を含むPM）、Dry 120°C PM（水分や燃料のベンゼンは除去されているがSOFを含むPM）、Dry 240°C PM（SOF取り除いたSootに近いPM）の三種類に区別してPMの質量濃度を測定する。最後にベンゼンの熱分解および重合反応によって生成されたPMの質量濃度の結果から、温度および酸素濃度がPM生成反応および生成量に及ぼす影響を明らかにする。

### 4.2 ベンゼン熱分解に及ぼす温度および酸素濃度の影響

#### 4.2.1 無酸素条件で生成されるPMの質量濃度に及ぼす温度の影響

酸素を含まないベンゼン-窒素混合気（ $\phi = \infty$ ）条件の反応について、D点でサンプリングされたベンゼンおよびPMの質量濃度を図4.1に示す。図中の領域(A)(B)(C)の内容については後述するが、反応温度に関連する説明のための領域区分としてここでは使用する。なお、得られたベンゼン、Wet PM、Dry 120°C PM、Dry 240°C PMの質量濃度は供給したベンゼンの質量濃度によって正規化してある。

1,073 Kの温度ではベンゼンが約90%残存している。温度の上昇に伴いベンゼンの質量濃度は減少し、1,338 Kでのベンゼンの残存量は約22%であった。この結果から、温度の上昇に伴いベンゼンの熱分解が進行していることが分かる。

1,073 Kでは初期ベンゼンの0.005%（質量%）のWet PMが生成されたが、Dry 120°C

PMの生成は認められなかった。ここでのWet PMは120°Cの加熱処理によって消失したことから、Wet PMの成分は燃料のベンゼンであると考えられる。言い換えれば、1,073 Kではベンゼン-窒素混合気からSootやSOFは生成されていない。

1,173 Kの温度では、初期ベンゼンの約1.5%のWet PMが生成された。このWet PMは120°Cおよび240°Cでの加熱処理後に消失せず、Dry 240°C PMが約0.03%残存した。第1章に示したように、水素引き抜きによってベンゼンから生成されるフェニルラジカルはベンゼンと反応することでPAHを生成する。1,073 Kから1,173 Kに温度を上昇させたことで、PAHの重合反応が進行しSootが生成されたと考えられる。Sootは固体の炭素であることから、PAHがSootに遷移するためにはPAHの重合反応だけでなく水素の引き抜き反応が必要である。PAHからの水素の引き抜きにはHラジカルによる水素引き抜き反応が知られていて、この反応が重合反応に付随して生じると炭素状のSootが生成される。したがって、温度の上昇に伴いPAHの重合の進行だけでなく水素の引き抜き反応が進行することになるが、これがSoot生成の主要因と考えられる。

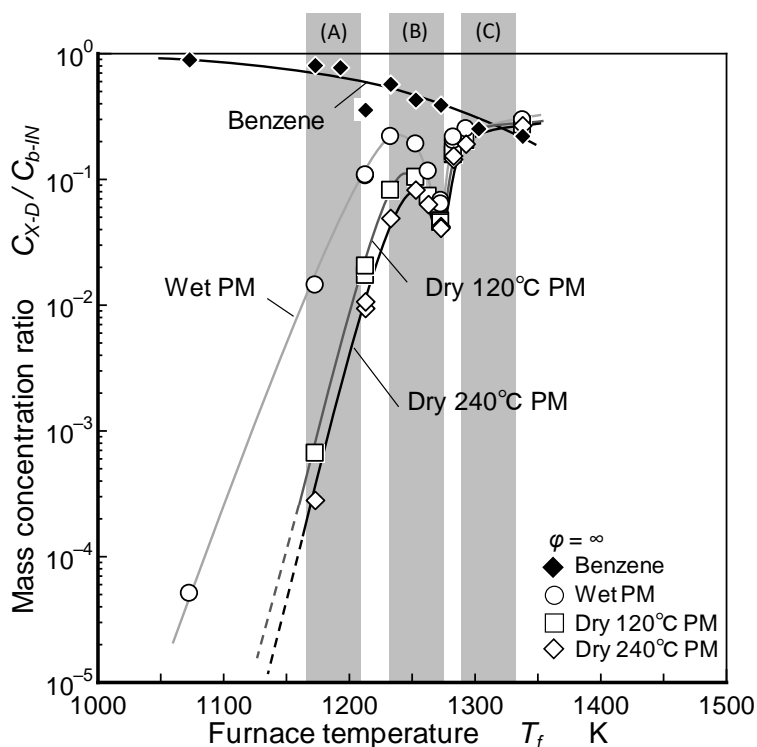


Figure 4.1 Normalized mass concentrations of PM ( $\phi = \infty$ ).



温度の上昇に伴い Wet PM, Dry 120°C PM, Dry 240°C PM の質量濃度は増加し, 1,253 K でピークを示す. さらに温度が上昇すると 1,273 K で質量濃度が一度減少する濃度の谷が現れ, 1,303 K 以上の温度領域では再び PM の質量濃度が増加する. また, 1,273 K から 1,338 K の温度領域では, Wet PM, Dry 120°C PM, Dry 240°C PM の間に質量濃度の差はほとんどみられない. なお 1,338 K ではベンゼンが 80 %消費され, Dry 240°C PM の質量濃度は初期ベンゼンの 25 %である.

#### 4.2.2 酸素付加条件で生成される PM の質量濃度に及ぼす温度の影響

##### (1) $\phi = 6.2$ 条件での PM の質量濃度

酸素を付加した ( $\phi = 6.2$ ) 条件における, ベンゼンおよび PM の質量濃度の結果を図 4.2 に示す. 酸素を付加した場合も無酸素条件 ( $\phi = \infty$ ) と同様に, 温度の上昇に伴いベンゼンの質量濃度は低下する. また, 温度の上昇に伴い酸素の質量濃度も低下する. 残存している酸素の質量濃度は, 低温の実験条件 (1,073 K) であっても初期酸素濃度の 20%程度まで減少していて, 供給した酸素の大部分が消費されている.

$\phi = \infty$  条件と  $\phi = 6.2$  条件を比較すると, 酸素を付加した場合は全ての温度領域でベンゼンの質量濃度が低下した.  $\phi = \infty$  条件では 1,073 K でベンゼンの熱分解がほとんど生じなかったが,  $\phi = 6.2$  条件ではベンゼンの残存量が約 60 %にまで低下した. この温度条件では酸素が 80 %消費されていることから, 酸素によってベンゼンの消費量が増加したことは明らかである.

$\phi = \infty$  条件の結果と比較すると, 1,073 K では酸素の付加により PM の質量濃度が増加した. この温度条件における Wet PM の質量濃度は 0.7 %であり,  $\phi = \infty$  条件の Wet PM の質量濃度よりも 2 桁高い. また, 無酸素条件で生成された PM は加熱処理によって消失していたが,  $\phi = 6.2$  条件では Dry 120°C PM および Dry 240°C PM が残存した.  $\phi = 6.2$  条件では温度の上昇に伴って PM の質量濃度が増加し, 1,273 K で PM の質量濃度が一度減少するという濃度の谷が現れる. そして 1,303 K 以上の温度領域では再び PM の質量濃度が増加する. この PM 質量濃度の傾向は無酸素条件と同様である.

1,073 K のような低温条件ではベンゼンの熱分解はほとんど生じず, ベンゼンよりも炭素数の小さな低級の炭化水素の生成は少ないと考えられる. そのため, PAH が生成

されず、結果として Dry 240°C PM が生成されなかったと考えられる。低温条件で酸素が存在する場合、OH あるいは O がベンゼンから水素を引き抜き、フェニルラジカルを生成[1][2]していると考えられる。第1章4節に示したように、フェニルラジカルはビフェニルへ成長する PAH の生成経路[3]や、5員環を經由[4-6]した後にナフタレンへと成長する[7]PAH の生成経路が存在する。このことから、酸素によってベンゼンの酸化反応が進行し、さらに PAH 重合反応も進行したと考えられる。

Frenklach ら[8]は Soot の成長過程において、多環化した PAH の凝固によって形成された粒子の表面反応が重要であるとしていて、この粒子と H ラジカルが反応することで水素が引き抜かれることを示している。酸素が存在する場合は、H ラジカルによる水素の引き抜き反応だけでなく、さらに酸素あるいは OH ラジカルによる酸化反応が競合するとしている。結果として  $\phi = 6.2$  条件では、水素の引き抜き反応が重合反応に付随して生じていて、これにより炭素状の Soot を生成したため Dry 240°C PM の質量濃度が増加したと考えられる。

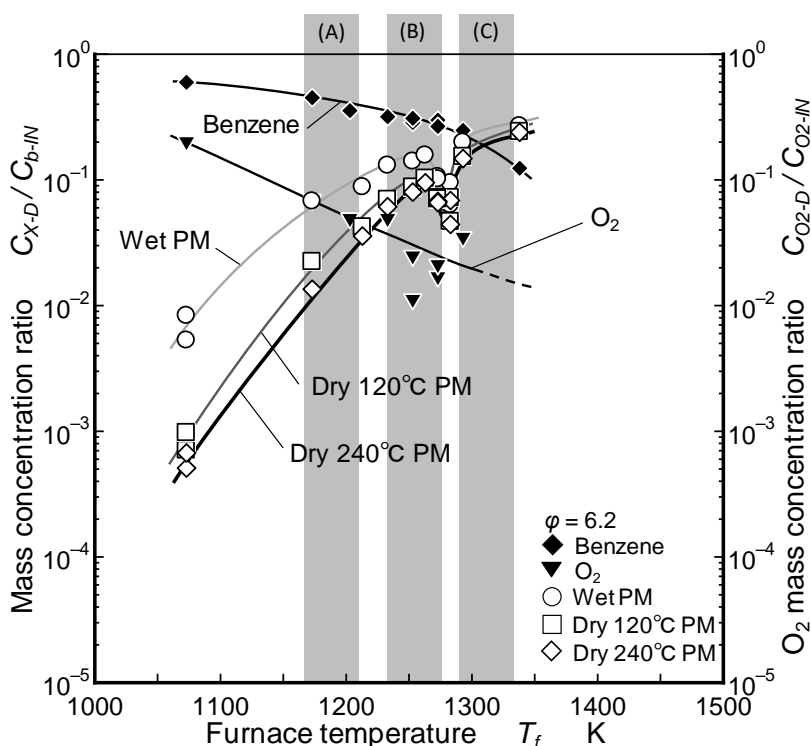


Figure 4.2 Normalized mass concentrations of PM ( $\phi = 6.2$ ).

## (2) $\varphi = 2.8$ 条件での PM の質量濃度

酸素付加条件 ( $\varphi = 2.8$ ) における、ベンゼンおよび PM の質量濃度の結果を図 4.3 に示す。この条件は  $\varphi = 6.2$  に比べて付加される酸素の初期濃度が高い条件である。 $\varphi = \infty$  および 6.2 条件と同様に、温度の上昇に伴って PM の質量濃度は増加し、1,273 K で PM の質量濃度が一度減少する濃度の谷が現れ、1,303 K 以上の温度領域で再び PM の質量濃度が増加する。

1,073 K の温度では酸素が 91 %消費され、ベンゼンは 40 %残存し、Dry 240°C PM は生成されなかった。 $\varphi = 2.8$  条件は  $\varphi = 6.2$  条件よりもベンゼンの消費量が 20 %多く、酸素の消費量も 11 %多い。これは、 $\varphi = 2.8$  条件は  $\varphi = 6.2$  よりも酸素濃度が高いため、酸素によるベンゼンの消費が促進されたためと考えられる。

図 4.2 に示した  $\varphi = 6.2$  条件では、1,073 K で Dry 120°C PM と Dry 240°C PM が存在したが、 $\varphi = 2.8$  条件ではこれらの PM は存在しなかった。これは、 $\varphi = 2.8$  条件はベンゼンの消費量が多いが酸素も豊富に存在するため、酸素によってベンゼンの熱分解成分の酸化が促進されたことが原因と考えられる。

1,253 K の温度では酸素が 97 %消費され、ベンゼンは 20 %残存し、Dry 240°C PM が 2 %生成された。 $\varphi = 6.2$  と比較すると、酸素の消費量は同じであるが Dry 240°C PM の質量濃度は 8 %から 2 %に減少した。一方ベンゼン残存量は  $\varphi = 6.2$  条件 (約 30 %) よりも少なく、酸素によってベンゼンの消費量が増加した。この結果からこの温度では、PAH 生成の酸素による促進と、熱分解成分の酸素による酸化反応のどちらも活発に生じている可能性が考えられる。

温度の高い 1,338 K では、酸素は 98.5 %消費され、ベンゼンは 15 %残存し、Dry 240°C PM が 5 %生成された。 $\varphi = 6.2$  条件と  $\varphi = 2.8$  条件を比較すると、酸素およびベンゼンの消費量は同じであったが、Dry 240°C PM は 20 %から 5 %に減少した。この結果から、温度の上昇によりベンゼンの熱分解成分の酸化が促進され、PAH や Soot が生成されにくくなっていると考えられる。

混合気中に酸素が存在する  $\varphi = 6.2$  および  $\varphi = 2.8$  条件では共に、温度の上昇に伴って酸素の消費量が単調に増加してゆく。酸素の消費量は 80~98.5 %であり、大半の酸素は消費されている。一方、生成される Dry 240°C PM は温度の上昇によって単調に

増加するのではなく、1,273 K 付近で PM の質量濃度が一度減少する濃度の谷が現れる。この濃度の谷は酸素が存在しない  $\phi = \infty$  条件においても出現する。さらに、PM 質量濃度の谷における Dry 240°C PM の質量濃度は、 $\phi = \infty$ 、6.2 および 2.8 条件でほとんど差はみられず、およそ 4~5 % である。これらのことから、1,273 K 付近では酸素の消費量に関わらず Soot 生成量が同じであると言える。

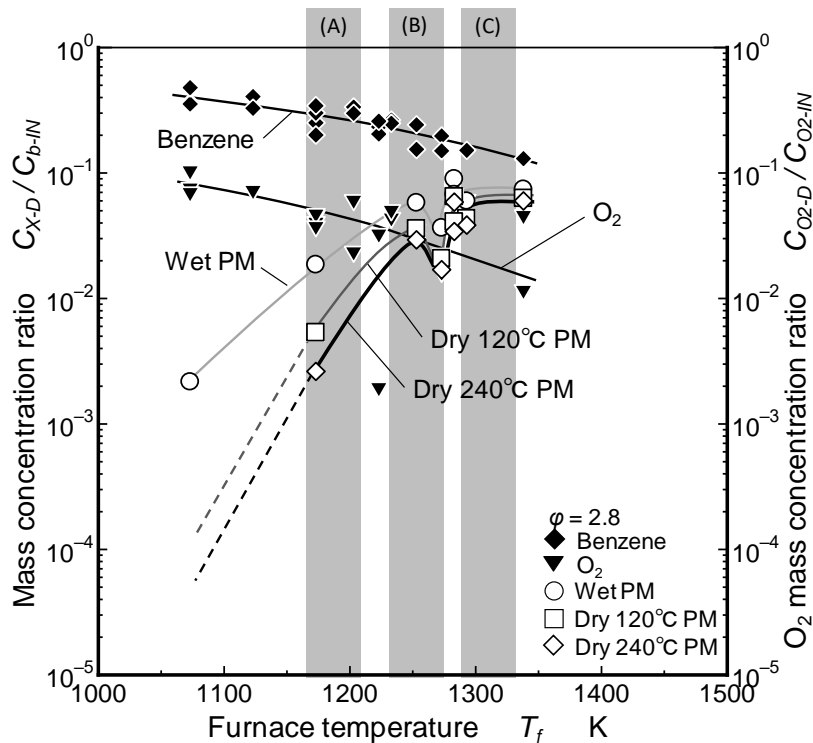


Figure 4.3 Normalized mass concentrations of PM ( $\phi = 2.8$ ).

$\phi = \infty$ 、6.2、2.8 条件の PM の質量濃度の結果から、全ての酸素濃度条件に共通する 3 つの温度領域での温度依存性が確認された。一番目は 1,173 K 以下の温度領域である。1,173 K を境に酸素濃度条件によって PM 中の Soot の有無が変化する。二番目は、1,253 K 付近の温度領域である。酸素濃度に関わらず、Wet PM、Dry 120°C PM、Dry 240°C PM の質量濃度は 1,253 K でピークを示す。三番目は 1,303 K 以上の温度領域である。この温度領域は Wet PM、Dry 120°C PM、Dry 240°C PM の質量濃度にほとんど差がない。また、1,253 K と 1,303 K の間には PM 質量濃度が一度減少する濃度の谷が現れることから、三番目の領域と前述の二つの温度領域では PM 生成メカニズムが異なる可能性が考えられる。これらの温度依存性に着目して (A)、(B)、(C) の 3 つの温度領

域を設定し、次章で詳細な議論を行うこととした。3つの温度領域は、次のように設定した

- ・ 領域(A):  $1,190 \pm 20$  K

酸素濃度条件によって PM 中の Soot の有無が変化する  $1,173$  K から、 $1,253$  K における PM の質量濃度のピーク値の約  $1/10$  となる  $1,203$  K までの温度領域

- ・ 領域(B):  $1,250 \pm 20$  K

PM の質量濃度がピークを示す  $1,253$  K を中心とした温度領域

- ・ 領域(C):  $1,310 \pm 20$  K

PM 質量濃度の谷が現れる  $1,273$  K よりも高温側の、 $1,293$  K 以上の温度領域。

### 4.3 PM 生成に及ぼす温度および酸素の影響

#### 4.3.1 Wet PM の質量濃度に及ぼす温度の影響

当量比  $\varphi = \infty, 6.2, 2.8, 1.8$  の各条件について、Wet PM の質量濃度を図 4.4 に示す。なお、D 点でサンプリングされた Wet PM の質量濃度は供給されたベンゼンの質量濃度によって正規化されている。

第 1 章 5 節に示したように、火炎内における PAH 生成領域の酸素濃度は 2 %前後であり、PAH から Soot への遷移領域の酸素濃度は 3 %前後であるとされている。本研究で用いる  $\varphi = 2.8$  条件は PAH が生成されている拡散火炎内の当量比に相当し、 $\varphi = 1.8$  条件は PAH から Soot へと遷移が生じている拡散火炎内の当量比に相当する条件である。さらに、拡散火炎内で PAH が生成されている領域の当量比が  $\varphi = 2.8$  に相当することを踏まえると、 $\varphi = 6.2$  条件は火炎中で燃料が熱分解する領域の当量比に相当する条件であると考えられる。

無酸素条件 ( $\varphi = \infty$ ) では、温度の増加に伴い Wet PM の質量濃度は増加し、領域 (B) でピークを示した。そして領域 (C) で示される温度では、Wet PM の質量濃度が再び大幅に増加した。領域 (B) および (C) では、無酸素条件の Wet PM の質量濃度は、酸素付加条件の Wet PM よりも高かった。この温度領域では酸素濃度の増加に伴い Wet PM の質量濃度は減少した。一方領域 (A) よりも温度が低い場合、酸素を付加した混合気から生成される Wet PM の質量濃度は無酸素条件の質量濃度よりも高い値

を示した。この結果は、温度が低い場合、酸素の付加によって Wet PM の質量濃度が増加することを示している。

$\varphi = \infty$  と  $\varphi = 6.2$  の両方の結果において、領域 (B) と (C) の間 (およそ 1,280 K) に PM の質量濃度が一度減少する濃度の谷が現れた。しかしこの濃度の谷は、 $\varphi = 2.8$  および  $\varphi = 1.8$  の条件下では現れなかった。

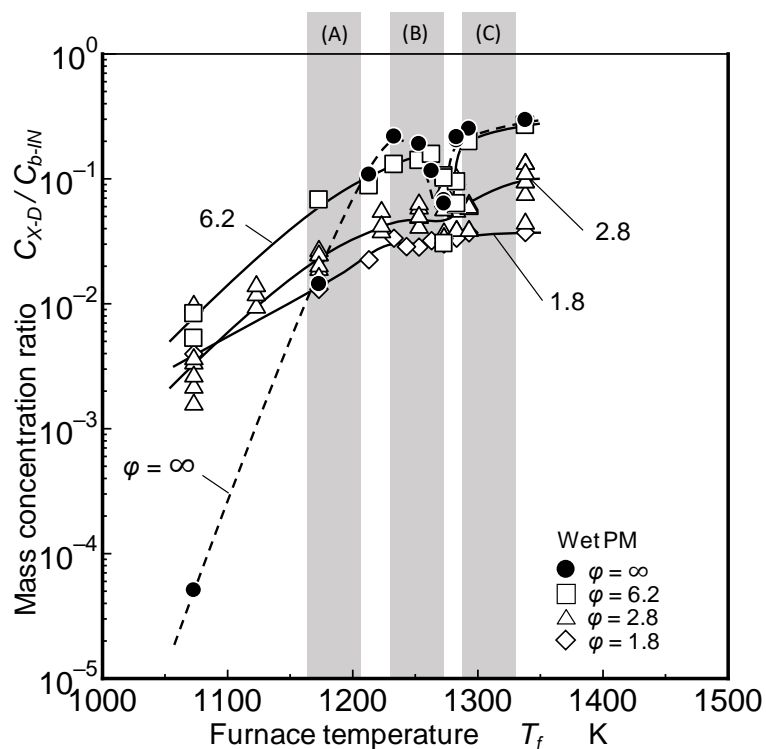


Figure 4.4 Normalized mass concentrations of Wet PM.

#### 4.3.2 Dry 120 °C PM の質量濃度に及ぼす温度の影響

Dry 120 °C PM の質量濃度を図 4.5 に示す。無酸素条件 ( $\varphi = \infty$ ) の Dry 120 °C PM の質量濃度は Wet PM と同様の傾向を示した。しかし、PM の質量の絶対値は乾燥処理により減少した。120 °C (393 K) の乾燥処理による Wet PM の質量濃度の減少は、領域 (A) のような温度の低い条件で明確に現れており、Dry 120 °C PM の質量濃度は Wet PM の質量濃度よりも 1 桁少ない。この結果は、領域 (B) よりも低い温度条件で生成された Wet PM には燃料のベンゼンが多く含まれていたことを意味する。

領域 (C) の Dry 120 °C PM の質量濃度は領域 (B) のピーク濃度よりも高かった。また、領域 (C) では Wet PM と Dry 120 °C PM の質量濃度の間に明確な違いは現れな

かった。この結果は、領域 (C) のような温度の高い領域で生成された Wet PM には燃料のベンゼンがほとんど含まれていないことを意味する。

酸素付加条件の場合、領域 (A) で生成された Dry 120 °C PM の質量濃度は  $\phi = \infty$  条件の Dry 120 °C PM の質量濃度よりも高い。領域 (B) および (C) では、 $\phi = 6.2$  条件で生成された Dry 120 °C PM の質量濃度は  $\phi = \infty$  条件の Dry 120 °C PM の質量濃度とほぼ同じであった。

図 4.5 に示すように、領域 (B) と (C) の間の濃度の谷は、Dry 120 °C PM の結果でも現れた。これは、濃度の谷が、PM に含まれる燃料ベンゼンや水分とは関係なく現れることを意味している。

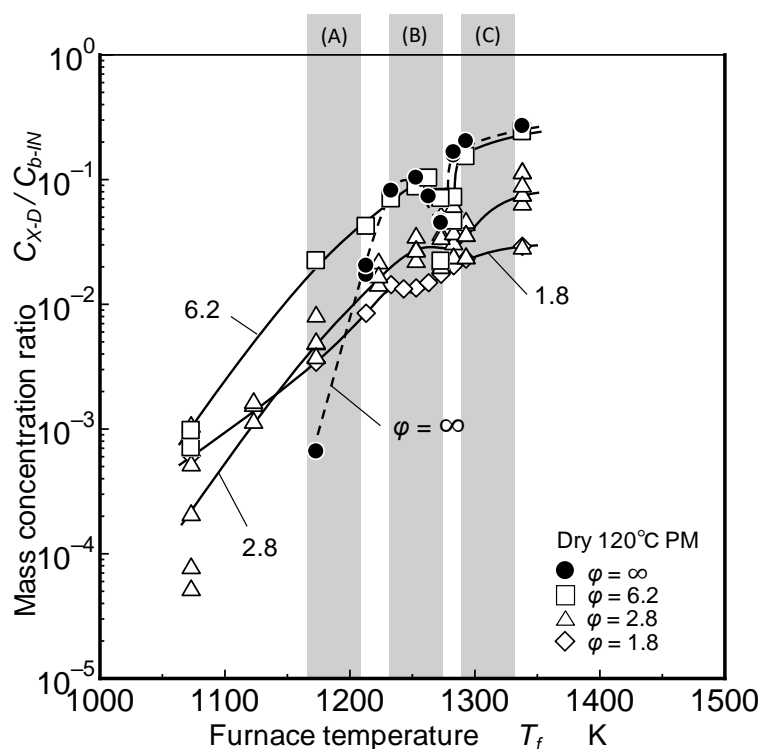


Figure 4.5 Normalized mass concentrations of Dry 120 °C PM.

#### 4.3.3 Dry 240 °C PM の質量濃度に及ぼす温度の影響

Dry 240 °C PM の質量濃度を図 4.6 に示す。Dry 240 °C PM の質量濃度は Dry 120 °C PM と同様の温度依存性を示した。Dry 240 °C PM は、240 °C での長時間の乾燥処理によって多くの SOF 成分が取り除かれた Soot に近い PM である。したがって、Dry 120 °C PM (図 4.5) と Dry 240 °C PM (図 4.6) の質量濃度の差は、低沸点の SOF の割合で

あると考えられる。温度の上昇に伴いこの差は小さくなった。したがって、高温状態で生成された Dry 120 °C PM には、低沸点の揮発性成分がほとんど含まれていないと考えられる。

第1章に示したように、Dec らの噴霧燃焼モデルや  $\phi$ -T マップの結果では 1,200 K ~1,800 K の温度領域で Soot が生成されると考えられる。また、プール火炎を用いた研究では PAH が Soot へと遷移する領域の温度が 1,200 K 程度である結果が示されている。しかし反応流動管の実験により得られた結果では、領域 (A) や (B) のように一般的な Soot 生成領域よりも温度が低い領域で Dry 240 °C PM が生成されている。図 4.6 の結果から分かるように、(A) や (B) の温度領域で生成される PM の質量濃度は非常に少ない。そのため火炎中の微量な Soot の検出が難しく、火炎を用いた実験では低温領域の Soot が測定されていなかったものと考えられる。火炎を用いた研究では 1,200 K 以上の温度領域で Soot が生成されるとされていたが、反応流動管を用いた実験により、Soot は 1,073 K 程度の低温領域であっても生成されることが明らかとなった。

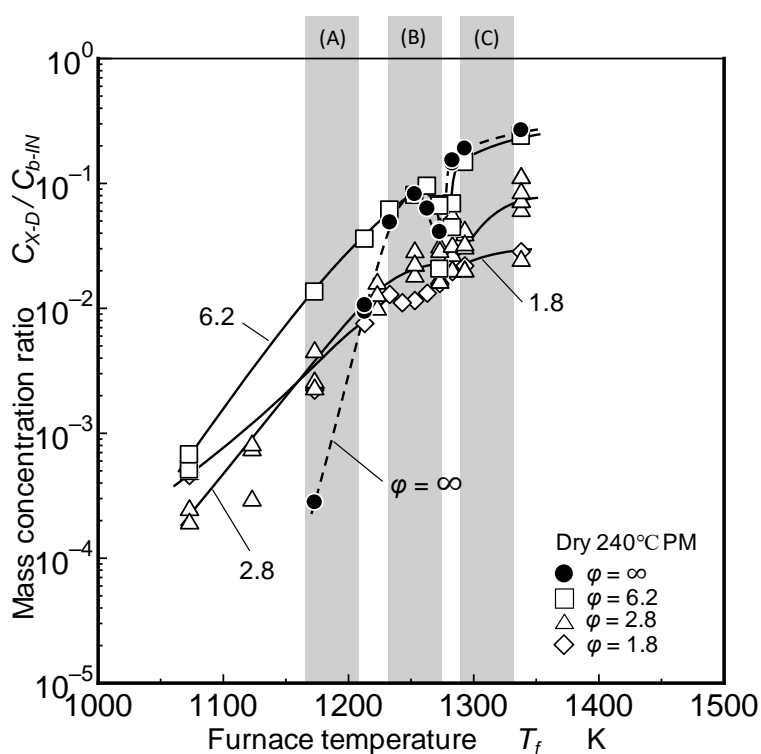


Figure 4.6 Normalized mass concentrations of Dry 240 °C PM.



### (1) 温度領域 (A) での PM の質量濃度

領域 (A) よりも低い温度では、酸素付加条件下で生成される Dry 240 °C PM の質量濃度が  $\varphi = \infty$  条件の質量濃度よりも高くなる。これは前述したように、酸素の存在によってフェニルラジカルが多量に生成されることで多環化が進行し、PM の質量濃度が増加したためであると考えられる。

### (2) 温度領域 (B) での PM の質量濃度

領域 (B) の温度は、第 1 章に示した噴霧燃焼や火炎のモデルでは PAH の生成領域として扱われている温度領域である。つまり、火炎中で PAH が成長し Soot へと遷移しはじめるまでの温度領域に対応していると考えられる。

$\varphi = 6.2$  条件下で生成された Dry 240 °C PM の質量濃度は  $\varphi = \infty$  条件の質量濃度よりも高い。これは、ベンゼンは熱分解によって分子量の少ない炭化水素が生じるが、 $\varphi = 6.2$  条件は酸素濃度が低く、大半の炭化水素は酸化されず重合によって芳香族環を形成したためであると考えられる。したがって領域 (A) と同様に、酸素によってフェニルラジカルが生成され、フェニルラジカルによって PAH の多環化が進行していると考えられる。

さらに酸素濃度が増加 ( $\varphi = 2.8$ ) すると Dry 240 °C PM の質量濃度は減少する。これは、酸素の存在によってフェニルラジカルによる PAH の多環化が進行するが、 $\varphi = 2.8$  条件は酸素濃度が高いため、Soot の前駆物質である PAH が酸化されたことが原因であると考えられる。

### (3) 温度領域 (C) での PM の質量濃度

領域 (C) は一般的な Soot 生成領域の温度に相当する温度領域である。無酸素条件および酸素付加条件の両方において、他の温度領域よりも Dry 240 °C PM の質量濃度が高い。したがって、この温度領域は酸素の有無に関わらず Soot 生成が活発な温度であると考えられる。

他の温度領域とは異なり、領域 (C) では酸素濃度の増加に伴い PM の質量濃度が減少した。すなわち酸素によって PM の生成が抑制された。混合気に酸素が存在する場

合、酸素の付加によって PM 生成の促進が起こるが酸化反応も同時に生じるため、酸素濃度の高い条件では PM の質量濃度が酸化によって減少すると考えられる。これらの結果から、PM の促進過程が抑制過程に移行する境界の温度は約 1,280 K であることが明らかとなった。

#### (4) PM の質量濃度の谷

領域 (B) と (C) の間の PM の質量濃度の谷は、Dry 240 °C PM の結果にも現れた。拡散火炎の実験結果から、PAH が 1,000 K 付近で生成され、Soot が 1,200 K 以上の温度で生成されていることは明らかであるが、どのような経路によって Soot へと遷移しているかは不明である。第 1 章 4 節に示したように、Soot の生成過程は PAH が直接 Soot へと遷移する場合と、Soot の狭義の前駆物質である 4 環ピレンの二量体や三量体を形成してから Soot へと遷移する場合が考えられる。この PM の質量濃度の谷の存在は、領域 (B) と (C) の間の温度で Soot の狭義の前駆物質が生成されている可能性があることを示している。

#### 4.4 温度および酸素濃度と残存するベンゼンの関係

各当量比条件  $\varphi = \infty, 6.2, 2.8, 1.8$  について、D 点でベンゼンの質量濃度を測定した。熱分解後に残留したベンゼンに対する温度と当量比の影響を図 4.7 に示す。なお、ベンゼンの質量濃度は供給されたベンゼンの質量濃度によって正規化されている。

酸素を含まない  $\varphi = \infty$  条件では 1,073 K の温度でベンゼンが約 90 % 残存している。温度の上昇に伴ってベンゼンの質量濃度は減少し、1,338 K ではベンゼンの残存量は約 22 % となる。この結果から、温度の上昇に伴いベンゼンの熱分解が進行していることが分かる。酸素を付加した場合も  $\varphi = \infty$  と同様に、温度の上昇に伴ってベンゼンの質量濃度は低下する。しかし、領域 (C) におけるベンゼンの残存量は、 $\varphi = 6.2, 2.8, 1.8$  条件でほとんど同じであり約 12 % であった。したがって、この温度条件では初期の酸素濃度に関わらず消費されるベンゼンの量は同じである。

$\varphi = \infty$  条件では 1,073 K でベンゼンの熱分解はほとんど生じなかったが、 $\varphi = 6.2$  条件ではベンゼンの残存量は約 60 %、 $\varphi = 2.8$  条件では約 40 %、 $\varphi = 1.8$  条件では約

10%であった。この結果から、酸素濃度の増加によってベンゼンの消費が促進されていて、ベンゼンの熱分解がさらに進行したことは明らかである。

本章2節に示したように、 $\phi = \infty$ 条件では Soot を含む PM が 1,173 K で生成され始める。酸素が存在しない条件下で PM が生成される場合、ベンゼンから水素が全て引き抜かれることで炭素状の PM になることが考えられる。また図 4.7 に示すように、1,173 K の温度におけるベンゼンの残存量は約 80 %であり、多くのベンゼンが残っている。温度が低い場合はベンゼン環が崩壊（開裂）しにくいいため、炭化水素からの水素の分離が進行することで6個の炭素の元素単体になる可能性も考えられる。炭化水素を熱分解する場合、原子数で炭素と同程度の水素が存在する。一方元素として水素が存在する環境では、炭素はアセチレンや炭化水素ラジカルなどとして存在するため、炭素原子はほとんど存在しない。これは、気相の炭素原子が高いエネルギーを持つため、炭素が気相では容易に生成されないためである。したがって、気相の炭素から直接炭素粒子核を生成することは難しいと考えられる。

ベンゼンの熱分解成分が気体であるとすれば、ベンゼンの熱分解によって生じた炭化水素が逆反応によりベンゼンを生成するため、反応は平衡状態となる。したがって、反応が完全に進行してもベンゼンは残存すると考えられる。一方酸素が存在する場合、ベンゼンの熱分解によって生じた炭化水素が酸化反応によって消費される。これによりベンゼンを生成する逆反応が生じにくくなり、熱分解反応は無酸素条件よりも進行した状態で平衡となる。さらに、ベンゼンの熱分解成分の重合が進行し Soot のような固体物質に変化した場合も逆反応は生じなくなり、ベンゼンの熱分解反応が際限なく進行する。ベンゼンの熱分解反応がさらに進行すると、ベンゼンが全て消費され、最終的に存在しなくなると考えられる。

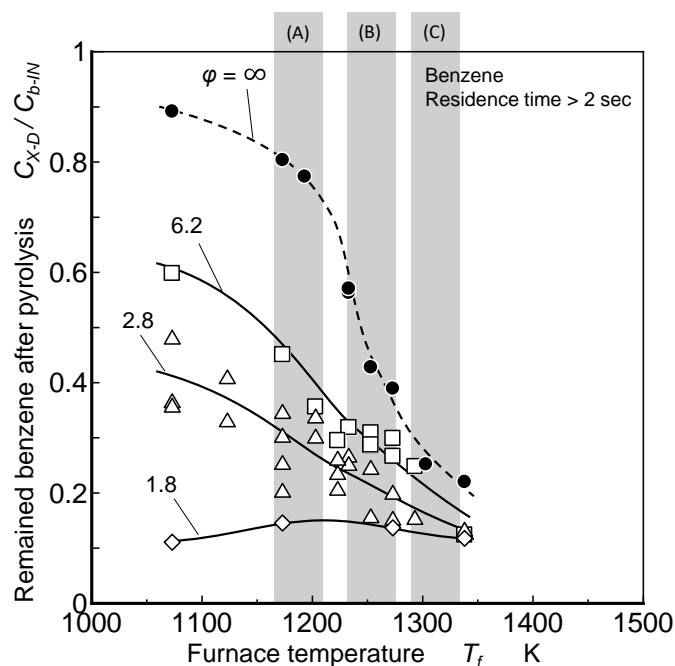


Figure 4.7 Temperature and equivalence ratio effects on remained benzene (Normalized benzene mass after pyrolysis).

#### 4.5 ベンゼンから Dry 240 °C PM への炭素の変換率

##### 4.5.1 PM への炭素の変換率

Dry 240 °C PM は Soot に近い PM であり、ベンゼンの熱分解および酸化反応によって生成される最終的な生成物である。ベンゼンの質量 78 g/mol のうち炭素は 72 g/mol であることから消費されたベンゼン質量中の炭素質量を求め、Dry 240 °C PM の質量濃度を用いることで、消費したベンゼン中の炭素が Soot に変換される程度を示す変換率を求めた。変換率は

$$\text{Conversion ratio} = \frac{C_{\text{Dry240PM}}}{\frac{72}{78}(C_{b-IN} - C_{b-D})} \quad (4.1)$$

により算出した。ここで  $C_{\text{Dry240PM}}$  は Dry 240 °C PM の質量、 $C_{b-IN}$  は供給したベンゼンの質量、 $C_{b-D}$  は D 点 (加熱炉下流のサンプリング点) でサンプリングしたベンゼンの質量を示す。図 4.8 にベンゼンから Dry 240 °C PM への炭素の変換率を示し、その内容を 4.5.2 項以降で説明する。なお、説明において Dry 240 °C PM を単に PM と称している。

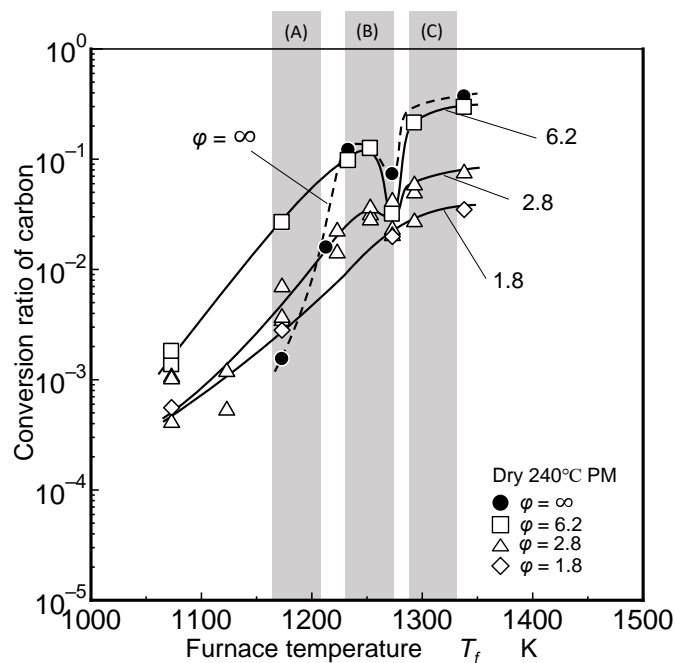


Figure 4.8 Carbon conversion ratio from benzene to Dry 240 °C PM.

#### 4.5.2 無酸素条件での PM への変換率

図 4.8 に示すように、酸素を含まないベンゼン-窒素混合気の場合 ( $\phi = \infty$ ) では、領域 (A) の温度で Dry 240 °C PM が生成される。1,173 K の温度では、消費したベンゼン中の炭素のうち Soot に変化した量は約 0.2 %であった。酸素が存在しない条件下であるため、消費したベンゼン中の炭素のうち 99.8 %は気相の炭化水素や PAH に変化したと考えられる。領域 (B) では、消費したベンゼンのうち約 12%が Dry 240 °C PM へと変化していることから、温度の上昇によって Soot の生成量が増加したことが分かる。そしてより温度の高い領域 (C) では、消費したベンゼン中の炭素の約 37%が Soot へと変換し、残りの 63 %は気相の炭化水素や PAH へと変化した。

濃度の谷が出現する領域 (B) と (C) の間の温度ではベンゼンから Dry 240 °C PM への変換率が低く、消費したベンゼンのうち Soot へ変化したものは約 7 %であった。濃度の谷が出現する温度では、領域 (B) と (C) よりも Soot の生成量が少なく、炭素の変換率についても谷が現れることが明らかとなった。このように、ベンゼンから Dry 240 °C PM への変換率が低いことから、消費したベンゼン中の炭素は気相の炭化水素や PAH に変換されたと考えられる。

#### 4.5.3 酸素付加条件での PM への変換率

##### (1) $\varphi = 6.2$ 条件での PM への変換率

酸素を付加した  $\varphi = 6.2$  条件では、領域 (A) よりも低い温度での変換率が約 0.15 % であった。また、領域 (A) では変換率が約 3 % である。この結果から、温度の低い領域では酸素の付加によってベンゼン中の炭素が Soot に変換されやすくなっていることが分かる。

$\varphi = \infty$  条件と同様に、PM 質量濃度の谷が出現した領域 (B) と (C) の間の温度ではベンゼンから Dry 240 °C PM への変換率が低くなり、約 3 % である。この結果から、 $\varphi = 6.2$  条件における炭素の変換率についても領域 (B) と (C) の間の温度で谷が現れることが明らかとなった。

領域 (C) では変換率の値が高く、約 30 % が Soot へと変化した。無酸素条件と比較すると酸素の付加によって  $\varphi = \infty$  条件よりも変換率が 7 % 減少しているが、高温のため多くの Soot が生成されている。

##### (2) $\varphi = 2.8$ 条件での PM への変換率

$\varphi = 2.8$  条件はすべての温度領域で  $\varphi = 6.2$  条件よりも Soot への変換率が低下した。しかし  $\varphi = \infty$  条件と比較すると、領域 (A) 以下では変換率が増加している。領域 (C) では、消費したベンゼン中の炭素のうち約 6 % は Soot になっているため、残りの 94 % は気相の炭化水素や PAH, CO, CO<sub>2</sub> となったことが分かる。 $\varphi = \infty$  条件では消費したベンゼンのうち約 37 % が Soot へと変化していたことから、酸素の付加によって Soot が減少し、CO や CO<sub>2</sub> が増加したと考えられる。また PM 質量濃度の谷が現れていた領域 (B) と (C) の間の温度では、ベンゼンから Dry 240 °C PM への変換率が約 3 % であり、 $\varphi = 6.2$  条件と同程度であった。

##### (3) $\varphi = 1.8$ 条件での PM への変換率

より酸素濃度の高い  $\varphi = 1.8$  条件と  $\varphi = \infty$  条件と比較すると、他の酸素付加条件と同様に領域 (A) 以下で変換率が増加している。この結果から、1,073 K 程度の低温領域では、酸素を付加することでベンゼン中の炭素が Soot に変換されやすくなると言え

る。また、PM 質量濃度の谷が現れていた領域 (B) と (C) の間の温度では、ベンゼンから Dry 240 °C PM への変換率が約 2.5 % であり、 $\phi = 6.2$  および 2.8 条件と同程度であった。このことから、PM 質量濃度の谷が現れる温度領域では、ベンゼンの中の炭素の Soot 変換率は酸素濃度に影響されないことが明らかになった。そして、最も Soot への変換率が高いのは領域 (C) であった。領域 (C) では消費したベンゼン中の炭素のうち約 3.5 % が Soot になり、96.5 % が気相の炭化水素や PAH, CO, CO<sub>2</sub> となった。

どの当量比条件においても、最も変換率が高い温度は領域 (C) であった。領域 (C) で最も Dry 240 °C PM への変換率が高い  $\phi = \infty$  条件の変換率は約 37 % であり、消費したベンゼンの 6 割以上は HC や PAH へと変換されている。この結果から、ベンゼンは熱分解するが、Soot にならない炭素が多く存在することが明らかになった。

#### 4.5.4 PM へ変換されなかった炭素の消費経路

酸素を付加した場合、酸素濃度の増加に伴って Dry 240 °C PM への変換率は低下し、PM へ変換される量は 1 割以下となる。どの当量比条件においても、消費したベンゼン中の炭素のうち 6~9 割は気相の炭化水素や PAH, CO, CO<sub>2</sub> へと変換されていて、PM への変換率は低いことが明らかとなった。消費されたベンゼン中の炭素が PM へ変換される割合が低いことから、PM へ変換されなかった炭素の多くは PAH や HC として存在していて、Soot を生成するためには多量の前駆物質が必要であると考えられる。

第 1 章に示したように、Soot の広義の前駆物質としてはアセチレンやベンゼン、PAH が挙げられる。ベンゼンよりも炭素数の少ないアセチレン等の熱分解成分からは逆反応によってベンゼンが生成されることが考えられるが、本章 4 節のベンゼンの質量濃度の結果で示したように、ベンゼン濃度は加熱によって減少する。消費されたベンゼン中の炭素の PM への変換率の結果を踏まえると、ベンゼン中の炭素のうち Soot に変換されなかった炭素は前駆物質である PAH に変換されていると考えられる。Soot の前駆物質である PAH への変換率が高いとすれば、安定成分として存在する PAH の解析を行うことで Soot 生成に関与する主要な PAH を解明することが可能である。したがって、以降の章ではベンゼンの熱分解後の反応によって生じる PAH に着目し、PAH の解析と生成経路の解明を行うこととする。

#### 4.6 第4章のまとめ

ベンゼンの熱分解および反応によって生成された PM の質量濃度を測定した結果、生成された PM の質量濃度は温度に依存していることが明らかとなった。結果は以下の通りである。

1. 酸素が存在しないベンゼンの熱分解 ( $\varphi = \infty$ ) では、1,073 K の温度でベンゼンが約 90 % 残存するが 1,338 K では残存量が約 22 % に減少した。温度の上昇に伴いベンゼンの熱分解が進行する。酸素を付加した場合、酸素濃度の増加に伴ってベンゼンの質量濃度は低下する。
2. 酸素が存在しない場合 ( $\varphi = \infty$ )、ベンゼンは熱分解反応とその逆反応によって平衡状態となる。酸素が存在する場合、ベンゼンの熱分解成分が酸素によって消費されることで逆反応が生じにくくなり、 $\varphi = \infty$  条件よりもベンゼン残存量が少ない状態で平衡となる。
3. 低温領域では、酸素を含まないベンゼン-窒素混合気から少量の PM が生成された。PM が生成され始める温度は 1,173 K 以上の温度であり、拡散火炎における一般的な Soot 生成領域の温度よりも低い温度で PM が生成された。低温領域で生成された PM の主な組成は、低沸点の SOF であった。
4. 温度の上昇に伴い、酸素を含まないベンゼン-窒素混合気から大量の PM が生成された。この温度領域で生成された PM は低沸点の SOF が少ない PM であった。1,300 K 付近の温度領域では、消費したベンゼン中の炭素は 37 % が PM に、63 % が気相の HC や PAH に変化した。酸素付加条件 ( $\varphi = 2.8$ ) では、消費したベンゼン中の炭素は 6 % が PM に、94 % が気相の HC、PAH、CO、CO<sub>2</sub> に変化した。
5. 酸素の付加により、1,173 K 以下の温度領域では PM の質量濃度が増加するが、1,300 K 以上の温度領域では PM の質量濃度は減少した。低温領域における PM 生成は高温領域と異なっていた。この境界の温度は約 1,280 K であった。
6.  $\varphi = \infty$  および 6.2 の条件では、領域 (B) と (C) の間の PM 質量濃度の谷、すなわち 1,280 K の温度付近に現れる PM 濃度の谷が存在することが明らかとなった。この温度よりも高い温度領域では、大量の PM が形成された。PM 濃度の谷は酸素濃



度の増加とともに減少し、 $\phi = 2.8$  および  $1.8$  の条件下では PM 濃度の谷は存在しなくなる。

#### 参考文献

- [1] Y. Tan, P. Frank, A detailed comprehensive kinetic model for benzene oxidation using the recent kinetic results, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 677-684.
- [2] H. Richter, J. B. Howard, Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2038-2055.
- [3] M. Frenklach, H. Wang, Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation, Springer-Verlag 59 (1994) 165-192.
- [4] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames, *Combust. Sci. Technol.* 116-117 (1996) 211-287.
- [5] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitz, S. M. Senkan, Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the  $C_5H_5$  cyclopentadienyl moiety, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 685-692.
- [6] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, W. Tsang, Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Propane Flame, *Combust. Sci. Technol.* 128 (1997) 295-342.
- [7] M. J. Castaldi, N. M. Marinov, C. F. Melius, J. Huang, S. M. Senkan, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 693-702.
- [8] M. Frenklach, H. Wang, Aromatics growth beyond the first ring and the nucleation of soot particles, 202nd ACS National Meeting, New York, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 36, (1991) 1509-1517.

## 第5章 ベンゼンの熱分解と PAH の生成

### 5.1 第5章の目的

第1章4節の Soot 生成過程の図(図 1.19)に示したように、酸素の有無に関わらず、ベンゼンの熱分解後に生じた PAH が成長して、最終的な生成物の Soot が生じる。つまり、PAH の成長が十分に進行しなければ Soot は生成されない。また第4章では、熱分解によって消費されたベンゼン中の炭素が Soot へ変換される割合が意外と低いことも明らかにされている。言い換えれば、Soot に変換されなかった炭素は、Soot 前駆物質である PAH のままの状態や PAH 以外の炭化水素として存在していると考えられる。

そこで、第5章ではベンゼンの熱分解後の生成物である PAH に着目し、反応後に安定成分として存在する PAH の解析を行い、Soot 生成に関与する主要な PAH の化学種を解明することを第一の目的とする。具体的には、PAH の質量濃度をガスクロマトグラフィによって測定し、単環芳香族から PAH への成長プロセスに及ぼす温度および酸素の影響を明らかにする。また、第4章に示したように、酸素の有無によって PM または Soot の質量濃度の増加と減少が急激に入れ替わる(濃度の谷)遷移温度は約 1,280 K であった。この現象を、Soot 生成過程において支配的な中間生成物が温度および酸素濃度によって異なるために起きた現象と想定して検討する。

第二の目的は、代表的な PAH の質量濃度の解析に加えて、ガスクロマトグラフィのクロマトグラムを4つの保持時間帯に分割し、1環以下、2環、3環、4環以上の PAH の総質量濃度をそれぞれ推定することである。そして、PAH の総質量濃度と各 PAH の質量濃度を比較して Soot 生成に支配的な役割を持つ PAH が PAH の総質量濃度中に占める割合を求め、PAH の生成経路の考察を行う。また、熱分解によって消費されたベンゼン中の炭素の PAH への変換率を求め、ベンゼンと PAH および Soot の量的関係を明らかにし、PAH の成長に及ぼす温度および酸素の影響を考察する。

さらに、5種類の気相反応モデルを用いてベンゼンおよび PAH の質量濃度のシミュレーション計算を行い、実験結果に対応する数値計算として妥当なモデルの選定を行う。また、選定した気相反応モデルを用いて、滞留時間(反応経過時間)を 0.5~30 sec の範囲で変化させた場合の PAH の質量濃度の数値計算を行う。滞留時間を変化させた数値計算結果と実験結果を比較して、反応流動管の実験で滞留時間を2秒以上とした意義

を反応論的観点から再確認する。

なお、PAH は多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) であり、ベンゼンやトルエンのような単環の芳香族を意味していない。ただし、第 5 章と第 6 章では表現の煩雑さを避けるため、単環芳香族 + 多環芳香族を単に PAH と称している場合がある。また、必要に応じて、PAH を本来の多環芳香族 (2 環以上) の意味で用いて単環の芳香族と区別して記述している場合もある。

## 5.2 ベンゼン-窒素混合気の熱分解後の生成物

### 5.2.1 ベンゼンから生じる生成物の GC-FID クロマトグラム

反応流動管の加熱炉を通過した混合気には種々の PAH が含まれている。多環芳香族炭化水素の計測に本研究で使用した GC-FID では、PAH だけでなく鎖状の炭化水素や単環の炭化水素も検出している。そこで第 2 章に示したように、GC-FID によって検出された炭化水素の中から代表的な PAH (ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、フェナントレン、ピレン) を同定し、その検量線をもとにそれぞれの質量濃度を算出した。

反応流動管の D 点でサンプリングされた混合気から得られた GC-FID クロマトグラムの 3 例を図 5.1 に示す。これらのクロマトグラムは十分な滞留時間 (2.0 sec 以上) での結果であり、反応前の混合気の当量比は  $\phi = \infty$  である。上段のクロマトグラムは反応領域温度が 1,173 K、中段のクロマトグラムは 1,253 K、下段のクロマトグラムは 1,338 K の結果である。また、図示した 3 条件のクロマトグラムの縦軸の感度スケールは全て同じである。

上記のいずれの温度条件においても、ナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、アントラセン、ピレン、およびその他の PAH が明確に検出されている。また、ピレンよりも保持時間が長い範囲にもクロマトグラムのピークが存在している。これらのピークは 4 環以上の PAH のシグナルであり、ベンゼン-窒素混合気の熱分解後に生じる PAH の中には 4 環以上の PAH が存在していることを示している。

1,173 K および 1,253 K のクロマトグラムの間には明確な相違が存在した。第一の相違は、濃度の高い PAH のピークの本数である。保持時間が 10~20 min の範囲において、1,253 K のクロマトグラムのピーク数が 1,173 K よりも多い。これは、生成される

PAHの種類が温度の上昇によって増えることを示している。第二の相違は、ピレン（4環の中で構造が単純なPAH）よりも保持時間が長い（20 min以上）範囲におけるPAHの増加である。一般的に、分子量の大きい成分は長い保持時間後にピークを示す。したがって、ピレンよりも長い保持時間後のピークの増加は、1,253 Kでピレンよりも分子量の大きな重質のPAHが生成されていることを示唆している。

1,338 Kと1,253 Kのクロマトグラムを比較すると、1,338 Kのクロマトグラムのピークの本数は1,253 K条件よりも少ない。また、ピレンよりも保持時間が長いPAHについてもピークの本数が減少する。この理由としては、1,338 Kは高温であるため、PAHがSootへと成長した結果として、残留するPAHのピーク数とその濃度が減少したと考えられる。一方、PAHの成長が進行し、40 minよりもさらに長い保持時間で検出されるはずの分子量の大きなPAHに移行しているだけとも考えられる。

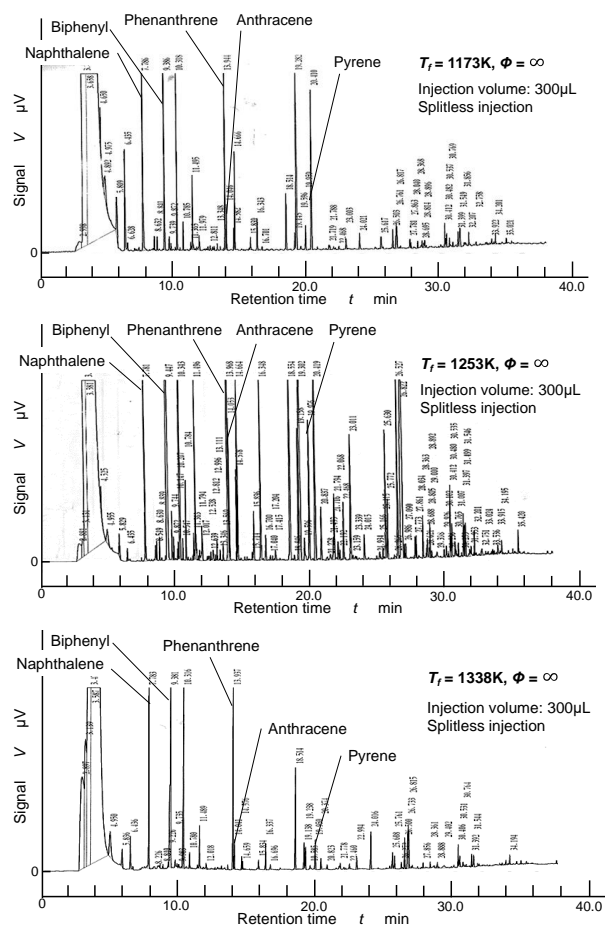


Figure 5.1 GC-FID chromatograms for pure pyrolysis of benzene ( $\phi = \infty$ ).

### 5.2.2 無酸素条件で生成される PAH の質量濃度に及ぼす温度の影響

GC-FID によって得られた結果を用いて、代表的な 2 環と 3 環および 4 環の芳香族化合物に対する温度の影響について検討を行う。ナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、アントラセン、およびピレンの質量濃度を図 5.2 に示す。図に示した結果は、加熱領域の滞留時間が 2.0 sec より長い条件での測定値である。なお、図中に示した各 PAH の濃度は供給されたベンゼンの質量濃度によって正規化してある。第 4 章に示したように、PM および Soot の質量濃度は 3 区分の温度領域において、それぞれの温度領域に特有な強い温度依存性を示すことが確認されている。PAH についても同様な温度依存性が存在すると考えられるため、第 4 章で設定した領域 (A) と (B) および (C) の 3 つの温度領域に焦点を当てた PAH の生成過程の検討を以下のように行う。

#### (1) ベンゼンの質量濃度

ベンゼンの質量濃度は温度の上昇に伴って減少するが、1,073 K よりも温度が上昇すると、その減少はさらに顕著になる。純粋な熱分解とは高温による分子破壊を意味し、ベンゼン濃度の減少は熱分解（ベンゼン環の開裂）による結果である。ベンゼンからの PAH の生成は、ベンゼンの熱分解によって生じた炭化水素とベンゼン自体を含む他の分子との重合によるものであるが、領域 (A) では PAH の質量濃度が低い。したがって、領域 (A) はベンゼンの熱分解のみが顕著になる特徴を示す温度領域であると考えられる。

#### (2) ビフェニルの質量濃度

計測した全ての温度領域で、ビフェニルの質量濃度がナフタレンの質量濃度よりも高い結果となった。図 5.2 の結果には PAH のサンプリング時に生じる誤差が ±30 % 程度含まれているので、詳細な質量濃度の議論は行えない。しかし、ビフェニルの質量濃度はナフタレンの質量濃度よりも約 10 倍高いため、この濃度の差は、測定精度の誤差範囲を超える有意な結果である。そこでこの濃度差の存在を前提に検討を進める。

ビフェニルの質量濃度は領域 (B) においてピークを示す。さらに、最もビフェニルの質量濃度が高い領域 (B) では、初期ベンゼンの 4 % 以上がビフェニルに変換されて

いる。第2章に示したように、ビフェニルはさらに反応が進行することでより分子量の大きなPAHへと成長すると考えられるが、初期ベンゼンの4%は最終的にビフェニルとして安定した状態で残留していると解釈できる。以下この状態を残存と呼ぶことにする。

### (3) 温度領域 (A) および (B) での反応経路

第1章4節に示したFrenklachらのPAHの生成経路[1][2]は、ビフェニルがフェニルラジカルの結合反応により生成されることを示している。また、Shuklaら[3]はフェニルラジカルによるPAHの生成経路が重要であることを示唆している。しかし、これらの反応経路には酸素の影響が考慮されておらず、酸素の有無が反応経路へ及ぼす影響は不明である。本研究で得られた高濃度のビフェニルの結果から、FrenklachらやShuklaらが示したビフェニルの生成経路は、無酸素条件で主要となるPAHの生成経路であることが明らかになった。

3環のPAHであるフェナントレンの質量濃度は、全ての温度領域で同じ3環のアントラセンよりも高い。フェナントレンの質量濃度はアントラセンよりも一桁高く、これも誤差範囲を超える有意な結果である。

2環のビフェニルと3環のフェナントレンは、どちらも領域(B)において質量濃度がピークを示した。この理由としては、高温ではベンゼンの芳香環が熱分解され炭素数の少ない炭化水素を生成するが、領域(B)のような低温ではベンゼンの芳香族環が分解(開裂)せずにそのまま残っているためと考えられる。したがって、前述した領域(A)だけでなく領域(B)のように比較的低温(中温)の領域においても、FrenklachらやShuklaらが示したフェニルラジカルによるPAHの生成経路がPAHの主要な生成経路であると考えられる[3-6]。

### (4) 温度領域 (C) での反応経路

全てのPAHの質量濃度は、領域(B)と(C)の間の遷移温度域で1/10程度のレベルに低下した。測定精度の誤差を考慮しても、この質量濃度低下は有意な差であるので以下の考察を行った。

無酸素条件での主要な PAH の生成経路がビフェニルの生成経路であるとするれば、ビフェニルの生成のためにベンゼンやフェニルラジカルが多量に必要である。領域 (B) と (C) の間の温度で PAH の質量濃度が減少した原因は、この温度領域では芳香族環の分解が発生し、ベンゼンやフェニルラジカルの濃度が低下することで PAH が生成されにくくなったためであると考えられる。そして、より高い温度 (領域 (C) 以上) では芳香族環がさらに分解されるので  $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  等の濃度が高くなり、これらの炭化水素とベンゼンが反応する結果、PAH 生成が促進される [7-9] と考えられる。なお、領域 (C) では当然のこととしてベンゼンも減少しているが、PAH の濃度に比べれば残存しているベンゼンは格段に高濃度である。

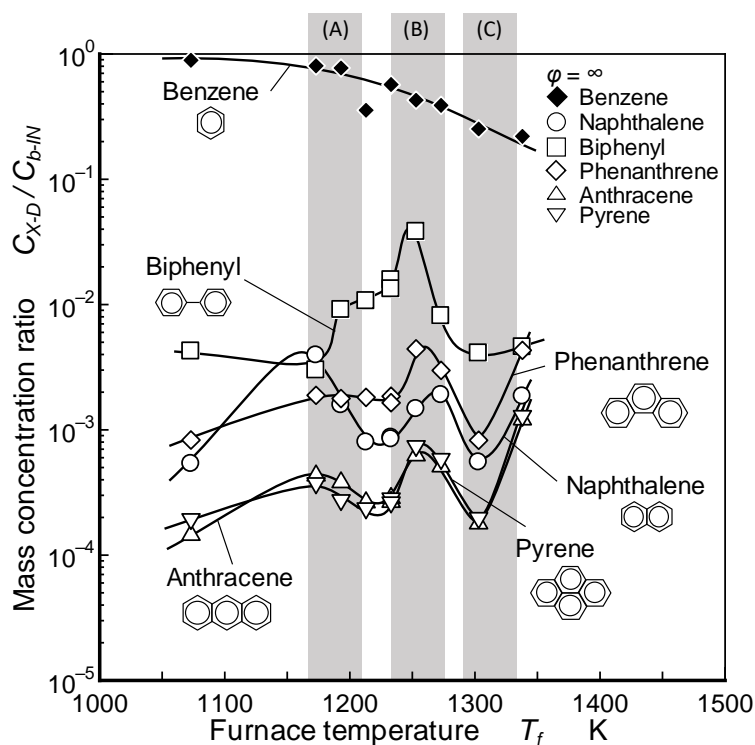


Figure 5.2 Normalized mass concentrations of benzene and PAHs ( $\varphi = \infty$ ).

### 5.2.3 無酸素条件で生成される PAH の質量濃度と PM の質量濃度の関係

第 4 章の図 4.6 に示したように、領域 (B) と (C) の間の温度領域に Dry 240 °C PM の質量濃度が低下する濃度の谷が存在する。さらに図 5.2 の結果から、PAH についても領域 (B) と (C) の間の温度で質量濃度が低下することが明らかになった。これらの結果から、領域 (B) と (C) では PM の生成メカニズムだけでなくその前駆物質とな

る PAH の生成メカニズムも異なっていると考えられる。

領域 (B) の温度では、PAH (図 5.2) と PM (図 4.6) の両方に質量濃度のピークが存在した。このことは、比較的炭素数の少ない PAH (単環から 4 環の芳香族など) が関連する PAH の反応の PM 生成メカニズムに対する影響が強いことを示している。

領域 (C) の PAH の質量濃度は領域 (B) よりも減少するが、領域 (C) の PM の質量濃度は領域 (B) よりも高濃度である (図 4.6)。この傾向は、プロパンを用いた PAH および PM の生成の研究[10][11]においても報告されている。1,400 K よりも高い温度ではフェニルラジカルの分解が促進され、 $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  が主な分解生成物になる[9][12]。これらの炭化水素は PM の生成を促進する[13]ため、領域 (C) 以上の温度では炭素数の少ない炭化水素 ( $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  など) が増加し、重合の進行によって分子量の大きな重質の PAH や Soot へと成長すると考えられる。これらのことから、領域 (B) と (C) の間の温度領域では、芳香族環の崩壊 (開裂) が急速に促進されていると考えられる。

第 1 章 5 節に示したように、プール火炎内で生じた PAH が Soot へと遷移する領域の温度はおよそ 1,200 K 程度であるとされている。PAH から Soot への遷移が領域 (B) と (C) の間の温度領域で生じているとすると、この温度領域では PAH が Soot へと直接成長するだけでなく、例えばピレンの二量体や三量体のような狭義の Soot 前駆物質を経由して Soot へと成長している可能性も考えられる。

### 5.3 ベンゼン-酸素-窒素混合気の熱分解後の生成物

#### 5.3.1 酸化反応の影響を受けた生成物の GC-FID クロマトグラム

ベンゼン-酸素-窒素混合気の熱分解後の生成物を GC-FID によって測定した。得られた GC-FID クロマトグラムの結果を図 5.3 に示す。混合気の当量比は  $\varphi = 2.8$  である。上段、中段、下段のクロマトグラムは、それぞれ 1,173 K、1,253 K、1,338 K の結果である。なお、クロマトグラムの縦軸の感度はすべて等しくかつ図 5.1 と同じである。

$\varphi = 2.8$  (図 5.3) と  $\varphi = \infty$  (図 5.1) の結果を比較すると、酸素付加条件で検出された PAH のピークの値は無酸素条件の結果よりも低い。また、フェナントレンよりも保持時間が長い PAH のピークの本数は酸素の付加によって減少した。このように PAH のピークの値やピーク数が減少した理由としては、酸素によって炭化水素が酸化されて、



CO や CO<sub>2</sub>として排出されたためであると考えられる。

一方、フェナントレンよりも保持時間が短い (4~14 min) PAH のピークの本数が酸素の付加によって増加した。この PAH のピーク数の増加は低温条件のクロマトグラムで明確に現れた。これは、ベンゼン-窒素混合気の熱分解では生じなかったある種の PAH が、酸素の付加によって新たに生成されたことを意味している。言い換えれば、ベンゼンの熱分解後に生じる PAH の種類が、酸素関連の反応によって増加していると言える。

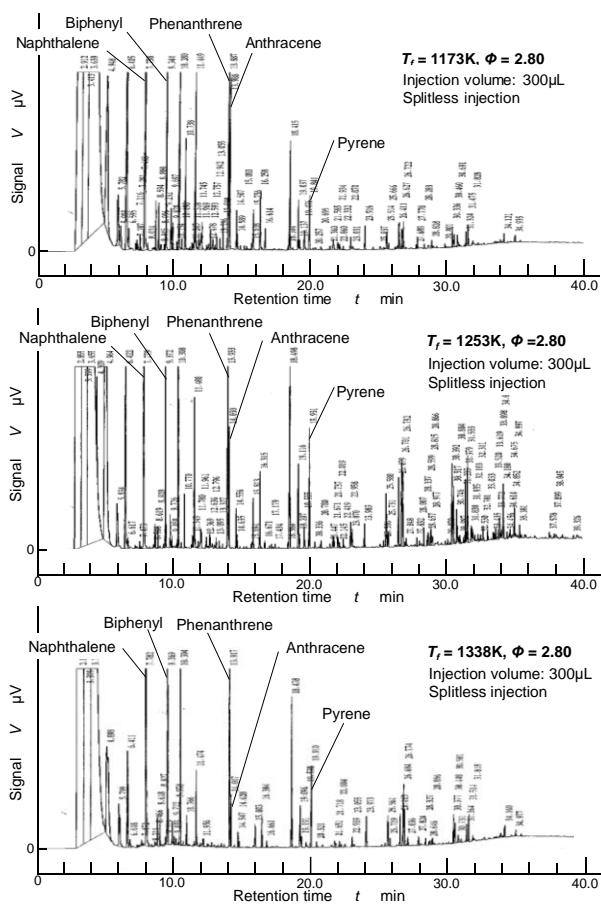


Figure 5.3 GC-FID chromatograms for pyrolysis of benzene with oxygen ( $\phi = 2.8$ ).

### 5.3.2 酸素付加条件で生成される PAH の質量濃度に及ぼす温度の影響

酸素付加条件である  $\phi = 6.2$  および  $\phi = 2.8$  について、ベンゼンと酸素および PAH の質量濃度を図 5.4 と図 5.5 に示す。なお、D 点で測定した酸素濃度 ( $C_{O_2-D}$ ) は供給した酸素濃度 ( $C_{O_2-IN}$ ) で正規化した。ここで、酸素付加条件についても無酸素条件 (図 5.2) と同じ温度領域の区分に焦点を当てて検討を行う。

(1)  $\varphi = 6.2$  条件での PAH の挙動

$\varphi = 6.2$  条件 (図 5.4) では  $\varphi = \infty$  条件 (図 5.2) と異なり, 酸素が付加されたことでベンゼンの質量濃度が領域 (A) 以下の温度領域でも減少しており,  $\varphi = \infty$  条件よりも低い温度でベンゼンが消費され始めている. さらに, 酸素については初期濃度の 80% 以上が領域 (A) 以下の温度領域においてすでに消費されている. これらの結果は, 酸素によってベンゼンの反応が開始する温度が低温側にシフトしたことを意味している.

$\varphi = 6.2$  条件では, 領域 (A) および (B) において全ての PAH の質量濃度がピークを示した.  $\varphi = 6.2$  条件では無酸素条件よりもナフタレンの質量濃度が増加し, ビフェニルの質量濃度が減少した. 酸素が付加されたことでナフタレンの質量濃度はビフェニルの質量濃度と同程度になり,  $\varphi = \infty$  条件で特徴的であったビフェニルの質量濃度のピークは現れなかった. また,  $\varphi = 6.2$  条件では, 領域 (A) および (B) においてフェナントレンとピレンの質量濃度が  $\varphi = \infty$  条件よりも増加した. これらの結果は, 酸素の付加によって PAH の成長が促進されていることを示唆している.

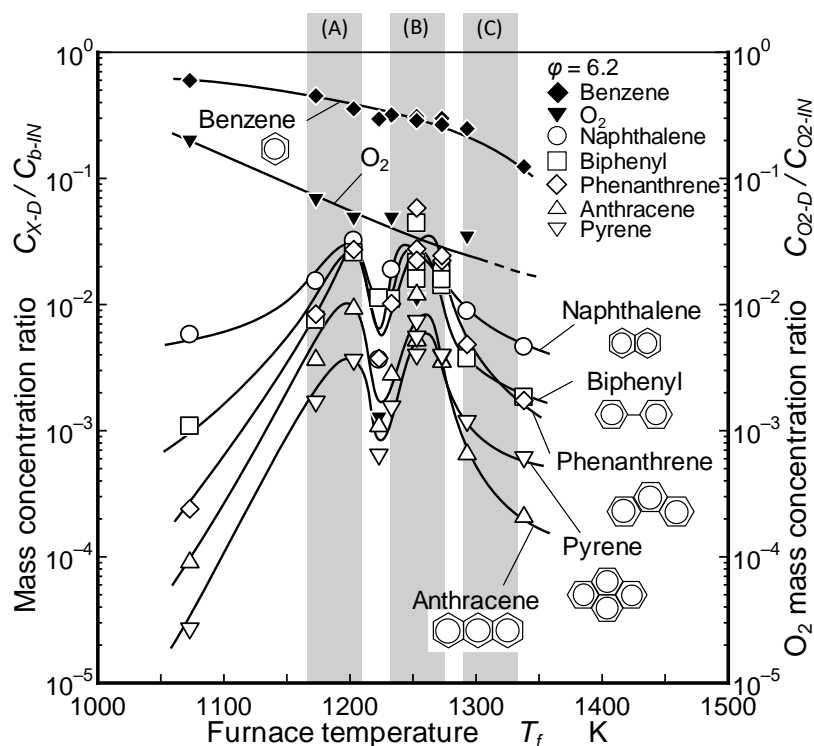


Figure 5.4 Normalized mass concentrations of benzene and PAHs ( $\varphi = 6.2$ ).

(2)  $\varphi = 2.8$  条件での PAH の挙動

さらに酸素を付加した  $\varphi = 2.8$  条件 (図 5.5) では  $\varphi = \infty$  や  $\varphi = 6.2$  の条件と異なり, すべての温度領域でナフタレンの質量濃度がビフェニルの質量濃度よりも高かった.  $\varphi = 6.2$  条件 (図 5.4) では酸素の付加によって  $\varphi = \infty$  条件 (図 5.2) よりもナフタレンの質量濃度が増加した. しかし, より酸素濃度の高い  $\varphi = 2.8$  条件と  $\varphi = 6.2$  条件を比較するとナフタレンの質量濃度は同程度だった. 一方  $\varphi = 2.8$  条件におけるビフェニルの質量濃度は  $\varphi = 6.2$  条件よりもさらに減少した. これらの結果は, 酸素の付加によりビフェニルの生成経路が縮退し, 相対的にナフタレンの生成経路が顕著になったことを意味している.

$\varphi = 2.8$  条件では, 領域 (A) および (B) においてフェナントレンとピレンの質量濃度が  $\varphi = 6.2$  条件よりも減少した. 前述したように  $\varphi = 2.8$  条件におけるビフェニルの質量濃度は  $\varphi = 6.2$  条件よりも減少していることから, ビフェニルの生成経路が縮退したことでフェナントレンやピレンが生成されにくくなり, 質量濃度が減少したと考えられる.

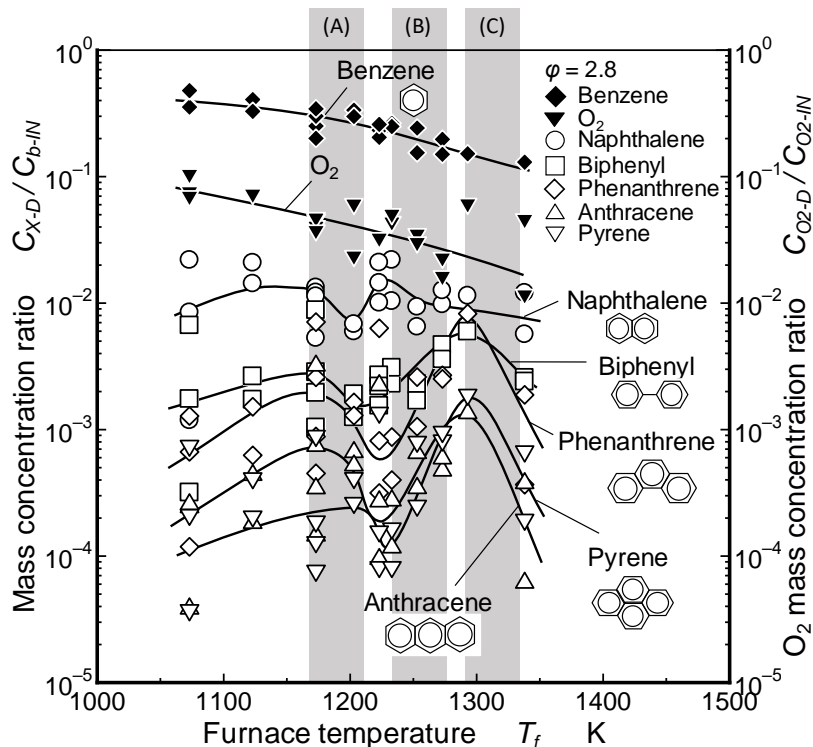


Figure 5.5 Normalized mass concentrations of benzene and PAHs ( $\varphi = 2.8$ ).

### (3) ビフェニルとナフタレンの挙動

$\varphi = 2.8$  条件についても  $\varphi = 6.2$  条件と同様に、 $\varphi = \infty$  条件で確認されたビフェニルの質量濃度のピークは現れなかった。そして、領域 (A) および (B) におけるナフタレンの質量濃度はビフェニルの質量濃度よりも一桁高かった。この濃度の差は、測定精度の誤差範囲を超える有意な結果である。濃度の大小関係が逆転する上記の結果は、ベンゼンの熱分解後に生じる主要な 2 環の PAH が、酸素の付加によってビフェニル ( $\varphi = \infty$ ) からナフタレン ( $\varphi = 2.8$ ) に替わることを意味している。

ベンゼンは OH や O と反応してフェニルラジカルを生成する[14][15]ことが知られている。フェニルラジカルは  $O_2$  によって酸化されることでシクロペンタジエニルラジカルを生成し[16-18]、シクロペンタジエニルラジカルは互いに反応してナフタレンを生成する[19]。さらに、ナフタレンは  $O_2$  によって部分的に酸化され、シクロペンタジエニルとの反応によりフェナントレンへと成長する[18][20]とされている。これらの文献はナフタレンからフェナントレンへの PAH の生成経路を示唆している。酸素の付加によってナフタレンおよびフェナントレンの質量濃度が増加する本研究の結果は、Marinov らの提案した 2 環および 3 環 PAH 生成プロセス[18]によく対応しており、これらの PAH の生成経路を支持する結果である。

Frenklach ら[2][21]が示したナフタレンおよびビフェニルの生成経路 (図 1.34 および図 1.35) は酸素による影響が考慮されておらず、酸素が存在する条件ではナフタレンとビフェニルのどちらの生成経路が優先されるのかは把握されていない。また、第 1 章の図 1.37 に示した Marinov らの PAH の生成経路は酸素の反応を考慮した PAH の生成経路であるが、温度依存性については示されていない。本研究で得られた図 5.2 と図 5.5 の結果から、1 環から 2 環へ PAH が多環化する初期段階の主要な反応経路が酸素の有無によって異なることが明らかになった。すなわち、無酸素条件ではビフェニル関連の PAH の成長が主要な生成経路であったが、酸素の付加によってナフタレン関連の PAH の生成経路へと主要経路が移行していると推定される。

### 5.3.3 酸素付加条件で生成される PAH の質量濃度と PM の質量濃度の関係

第4章に示したように、領域(A)以下の温度ではPMの質量濃度が酸素の付加によって増加した。これは、酸素の付加によってベンゼンの消費量が増加し、ベンゼン中の炭素のうち Soot に変換される炭素が増加するためである。Soot に変換される炭素が増加する原因としては、Soot 生成に関与する主要な PAH の種類が酸素の付加によって変化したためと考えられる。さらに、PAH の質量濃度を測定した結果(図 5.2 および図 5.5)からは、無酸素条件ではビフェニルの質量濃度がナフタレンよりも高いが、酸素濃度の増加に伴ってナフタレンの質量濃度が増加し、ビフェニルの質量濃度が減少する結果が得られている。この結果から、酸素の付加によって2環および3環の主要な PAH の形成経路が替わったことが明らかである。芳香族環の重合の観点からすれば、ナフタレンはビフェニルよりも重合の進んだ2環の PAH であり、酸素付加により重合が進行した2環の PAH が直接生成される生成経路の数が増加したと解釈することができる。

領域(A)以下のような温度の低い領域では、低温のためベンゼンの芳香環が分解せず、ベンゼンとフェニルラジカルによる PAH の生成反応のみが進行していると考えられる。図 4.1 に示したように、この温度領域では Soot は生成されなかった。Soot が生じなかった原因は、ベンゼンとフェニルラジカルの反応だけでは PAH の生成量が少なく、PAH がほとんど Soot へと遷移しなかったためであると考えられる。しかし、酸素を付加することでベンゼンの関与する反応が促進され、2環の主要な PAH がビフェニルからナフタレンに替わり、図 4.2 に示したように Soot が生成されるようになる。これらの結果は、芳香環が分解しない低温領域では、ナフタレン関連の PAH の生成経路が進行すると Soot の生成が促進されることを示している。

第4章に示した Dry 240°C PM の質量濃度の結果(図 4.6)では、 $\varphi = \infty$  および  $\varphi = 6.2$  条件において、領域(B)と(C)の間の温度領域にPMの質量濃度が低下する濃度の谷が存在した。この濃度の谷の深さは酸素濃度の増加に伴って減少し、 $\varphi = 1.8$  の条件ではほとんど存在しなくなった。図 5.4 および図 5.5 に示したように、 $\varphi = 6.2$  や 2.8 条件で生成された PAH は、領域(B)と(C)の間の温度領域で質量濃度が低下した。これらの結果から、温度が 1,200 K 程度で酸素濃度が低ければ PAH は狭義の Soot 前駆物質に変化するが、温度が十分に高くないため Soot まで成長していないと考えられ

る。一方、領域 (C) のように温度が高い場合は狭義の Soot 前駆物質が Soot まで成長するため、PM の質量濃度が高くなる。そして酸素濃度が高い場合は、ベンゼンの熱分解成分が酸化されて消失するため Soot が生成されず、PM の質量濃度は低くなる。

## 5.4 計測した PAH の環数と火炎内の PAH の関係

### 5.4.1 ディーゼル噴霧火炎内の PAH との比較

第 1 章 3 節の図 1.15 に示したように、相澤ら[22]はディーゼル噴霧火炎内における PAH の多環化過程を研究し、1 環から 3 環に相当する Small PAH、4 環から 6 環に相当する Large PAH および Soot particles の 3 つに分けて量的関係を明らかにした。ディーゼル噴霧火炎内では、着火後に Small PAH がまず生成される。その後、時間の経過に伴って PAH の多環化が進行し、Large PAH の割合が徐々に増加する。時間の経過に伴って Large PAH の多環化がさらに進行すると Soot が生成され、最終的に Soot の割合が PAH よりも高くなる。相澤らは雰囲気温度が高いほど Soot particles の割合が高くなる結果を示したが、火炎内の温度は不明であり、反応場の温度と PAH の多環化過程の関係については明らかにされていない。

本研究で測定したベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、フェナントレンおよびアントラセンは Small PAH に相当する環数の PAH である。相澤らが生じたディーゼル噴霧火炎の結果から、これらの PAH は着火後の初期段階で生成される PAH であることが分かる。また、本研究で測定した 4 環のピレンは Large PAH に相当する環数の PAH であり、初期段階に生成された Small PAH が多環化することで生成される。本研究で得られた PAH の質量濃度の結果 (図 5.2 と 5.4 および 5.5) では、領域 (A) から領域 (B) にかけての温度上昇に伴ってベンゼンが消費され、Small PAH に相当する 2 環と 3 環の PAH (ナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、アントラセン) および Large PAH に相当する 4 環の PAH (ピレン) の質量濃度が増加している。したがって、ディーゼル噴霧火炎内において Small PAH および Large PAH の生成が進行する温度領域は領域 (A) や (B) に相当すると考えられる。

本研究で得られた PAH の質量濃度の結果では、全ての PAH の質量濃度が領域 (C) の温度領域で減少した。これは、領域 (C) が高温であるため PAH の多環化が進行す

るだけでなく、多環化した PAH の Soot への成長が促進されたためである。このことから、ディーゼル噴霧火炎内において、Small PAH および Large PAH の多環化が急激に進行し Soot particle へと遷移する温度は領域 (C) の温度に相当すると考えられる。

相澤らは雰囲気酸素濃度を変化させた場合についても PAH の多環化過程を調査している。図 1.16 から、ディーゼル噴霧火炎では雰囲気酸素濃度が高いほど Large PAH や Soot particle への成長が速いことが分かる。そして、雰囲気酸素濃度が低い条件では Small PAH の割合が大きく、Large PAH の割合は小さい。また、雰囲気酸素濃度が低い場合は Soot がほとんど生成されていない。このように、相澤らは雰囲気酸素濃度が PAH の多環化過程に及ぼす影響を示したが、火炎内の酸素濃度との関係については明らかにしていない。

図 5.2 と 5.4 および 5.5 に示したように、領域 (A) や (B) の温度領域では、 $\varphi = \infty$  および 6.2 条件で生成される PAH の質量濃度は  $\varphi = 2.8$  条件よりも高い。これは、無酸素あるいは酸素濃度が低い条件では PAH は生成されるが、Soot まで成長が進行せずに PAH として残存したためである。一方酸素濃度の高い条件では、酸素によってベンゼンの消費が促進されることで PAH が多量に生成され、PAH のさらなる多環化が進行して Soot へと成長する。このことからディーゼル噴霧火炎内においても、雰囲気酸素濃度の増加によって反応場の酸素濃度が増加し、Small PAH や Large PAH の成長が促進されて Soot particle の割合が増加していると考えられる。

#### 5.4.2 拡散火炎内の PAH との比較

第 1 章 4 節に示したように、Furuhata ら[23]や小林ら[24]は拡散火炎の温度と火炎内の PAH および Soot の濃度を測定した。プール拡散火炎ではプール面近傍（プール面から 5 mm 程度の位置）の領域でナフタレンが生成され、ナフタレンの質量濃度はビフェニルよりも高い（対数表示であるのでグラフ上ではわずかであるが、実際は 2 倍から 5 倍ほど高い）。本研究での  $\varphi = 2.8$  条件は、拡散火炎内で熱分解物質から PAH が生成されている領域の当量比に相当する。そこで、拡散火炎の結果と  $\varphi = 2.8$  条件の結果を比較すると、図 5.5 に示した  $\varphi = 2.8$  条件の結果ではナフタレンの質量濃度がビフェニルよりも高く、拡散火炎の結果とよく対応していることが分かる。

Furuhata らや小林らのプール拡散火炎の結果では、PAH から Soot への遷移領域でピレンなどの多環の PAH の濃度が減少し、Soot の濃度が増加している。本研究では、酸素濃度条件に関わらずベンゼンおよび PAH の質量濃度が温度領域 (C) において減少し、PM の質量濃度は温度領域 (C) において増加する結果が得られた。これらの結果から、拡散火炎内で PAH から Soot への遷移が生じている領域の温度は、本研究における領域 (C) の温度と対応していることが分かる。拡散火炎と反応流動管の結果は、炭化水素燃料の熱分解後に生じる最終的な生成物である Soot が増加すると、ベンゼンや PAH 等の Soot の前駆物質の残存割合が相対的に減少することを示している。

本研究で示した PAH の質量濃度の結果は滞留時間 2 sec によって得られた結果である。一方、拡散火炎内で PAH が生成されるまでの滞留時間はおよそ 0.1 sec 程度であり、燃焼場では非常に短い時間で PAH が生成されている。拡散火炎では火炎の外側から常に酸素が供給されるため、反応流動管内の反応 (図 5.4 および 5.5 参照) のように酸素が 90 % 以上消費されて酸素濃度が極端に低下することはない。また、火炎内では反応の進行によって温度が上昇する。これらの影響により、拡散火炎内では滞留時間が 0.1 sec 程度であっても反応が相当進行し、火炎内で環数の大きな PAH や Soot が生成していると考えられる。

本研究で得られた結果と拡散火炎を用いた結果を比較すると、PAH が生成される領域や PAH が Soot へ遷移する温度領域が一致した。しかし、前述のように滞留時間には相違がある。滞留時間は反応の進行度合いに影響することから、PAH の濃度への滞留時間の影響を明らかにする必要がある。そこで、滞留時間による PAH の濃度の変化については数値シミュレーションを行い、本章 6 節にて詳細な議論を行うこととする。

## 5.5 炭化水素の総質量濃度

### 5.5.1 総質量濃度と PAH 総質量濃度および環数別の PAH 質量濃度

ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、およびピレンは、それぞれ単環、2 環、3 環、および 4 環の芳香族化合物の中で構造が最も単純な炭化水素である。したがって、ガスクロマトグラフィで分析を行う際、同じ数の環を有する全ての芳香族の中で最も短い保持時間で検出される炭化水素であると考えられる。これは、同じ数の環を有する芳



香族炭化水素であっても、分子量の小さな成分ほど短い滞留時間で検出されるからである。そこで、これらの芳香族炭化水素を PAH の分類に用いた。

図 5.6 は、GC-FID クロマトグラムを TH1, TH2, TH3, TH4 の 4 つの保持時間帯に分割した図である。TH1 (Total single aromatic hydrocarbons) は、ナフタレンよりも短い保持時間で検出された炭化水素の合計である。TH2 および TH3 は、それぞれフェナントレンおよびピレンよりも分子量の小さい炭化水素の合計である。TH4 はピレンよりも分子量の大きい炭化水素の合計である。

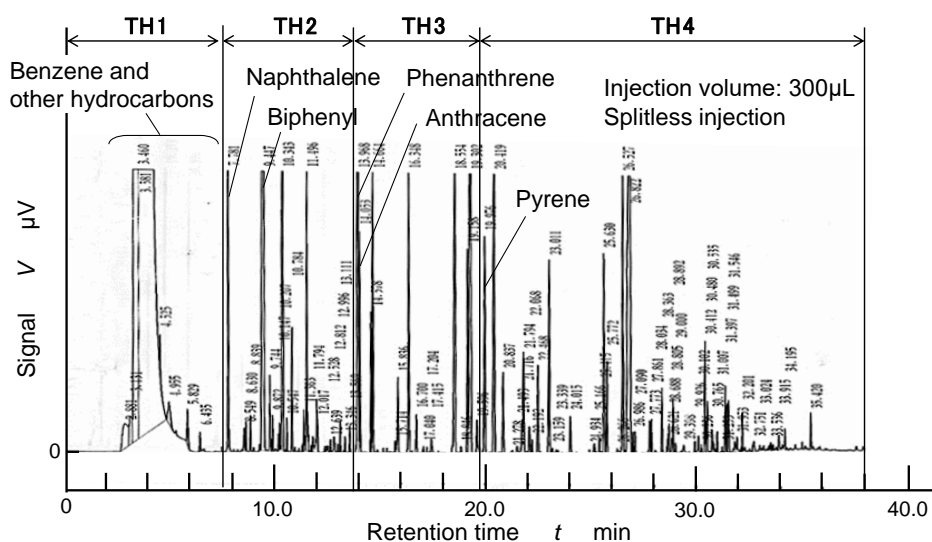


Figure 5.6 Classification of aromatic hydrocarbons ( $T_f = 1,253 \text{ K}$ ,  $\varphi = \infty$ ).

GC-FID では芳香族炭化水素以外の全ての炭化水素も検出しており、反応によって生成された全ての成分がクロマトグラムに示されている。クロマトグラムに示されているシグナルは FID で得られたイオン濃度に対応する電流値であり、炭素イオン濃度にはほぼ比例した値を有する。しかしクロマトグラムのすべての成分を特定し、各成分の絶対濃度を得るための検量線を作成することは困難である。したがって、各領域の炭化水素の質量濃度の合計を、代表的な芳香族分子の検量線から得られた感度係数を用いることで推定した。例えば、TH2 は、3 環のフェナントレンよりも短い保持時間で検出された炭化水素の合計、すなわちナフタレンを含む 2 環の PAH の合計とみなすことができるため、TH2 の全ての成分に対して 2 環のナフタレンの検量線から得られた感度係数を適用し、TH2 の質量濃度を推定した。

混合気にはナフタレンよりも分子量の小さな鎖状の炭化水素が存在していると考えられるが、本研究では物質の特定をしていない。また芳香族炭化水素についても、ナフタレン、ビフェニル、フェナントレン、アントラセン、ピレン以外の炭化水素は特定しておらず、反応の前後における炭素原子の質量保存は確認していない。さらに CO や CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O の濃度も測定しないため、ベンゼン-酸素-窒素混合気を反応させた条件においては炭素原子だけでなく酸素原子についても質量保存は確認していない。

本研究で使用した GC のカラムは芳香族炭化水素の分離に特化したカラムである。カラムの特性上、鎖状の炭化水素は保持時間が短く、TH1 の領域で検出されていると考えられる。そのため、TH1 はナフタレンよりも分子量の小さな分子の総質量を意味し、TH1 にはベンゼンや他の炭化水素も含まれている。TH1~TH4 の値を 1 環~3 環の PAH, TH4 を 4 環以上の PAH として便宜上扱うことにして以下の検討を行うことにした。

検討にあたっては、GC-FID クロマトグラムから得られた TH1~TH4 の質量濃度の合計を炭化水素の総質量濃度とした。なお、この総質量濃度にはベンゼンも含まれている。前述したように、TH1 はナフタレンよりも分子量の小さい分子（ベンゼンや他の炭化水素）の合計であり、PAH 以外の炭化水素の総質量である。したがって、TH2~TH4 の合計を PAH の総質量濃度とした。なお、第 6 章では化学種別の総生成量を求めているが、本章で求めている総質量濃度は残存している物質の総体としての質量濃度であり、第 6 章の総生成量とは異なる。

### 5.5.2 炭化水素の総質量濃度に及ぼす温度および酸素濃度の影響

反応流動管の D 点で検出されたベンゼン、TH1、TH2、TH3、TH4 の質量濃度を図 5.7 に示す。左側の図は無酸素条件 ( $\phi = \infty$ ) の熱分解後の生成物の結果であり、右側の図は酸素付加条件 ( $\phi = 2.8$ ) の熱分解後の生成物の結果である。図 5.7 の 1 段目は、GC-TCD で測定されたベンゼンの質量濃度である。2 段目は GC-FID クロマトグラムから得られた炭化水素の総質量濃度 (TH1~TH4 の合計) である。

図 5.7 の 2 段目に示す炭化水素の総質量濃度にはベンゼンも含まれている。しかし  $\phi = \infty$  条件では、GC-TCD で測定されたベンゼン濃度よりも全炭化水素の総質量濃度が

低くなる温度領域があり、結果に部分的な矛盾が生じている。この矛盾の原因は、ベンゼン濃度が非常に高いため GC-FID クロマトグラムのスケールをオーバーし、GC-FID で正しく測定できなかつたためであると考えられる。また、他の原因として、TH1 はナフタレンよりも分子数の少ない全ての炭化水素 (C10 未満) が含まれているが、各成分に対して全て一定の分子量 (ベンゼン) と仮定して質量濃度に換算しているため、濃度が低めに推定されて矛盾が生じたと考えられる。このような矛盾はあるが、TH1~TH4 の全体的傾向や温度依存性の検討には差し支えないとここでは判断した。

無酸素条件と酸素付加条件の両方において、全ての温度領域で TH1 の質量濃度が TH2 より 1 桁高い。また芳香族環の数の増加に伴い PAH の総質量濃度が減少する。この結果から、混合気中に存在する PAH は多環の PAH ほど割合が小さいと解釈できる。

#### (1) 無酸素条件での PAH の挙動

図 5.7 における  $\phi = \infty$  条件の結果 (左側) では TH2 の質量濃度が領域 (B) において大幅に増加しており、明確な質量濃度のピークが存在する。このピークにおける TH2 の質量濃度は初期ベンゼン濃度の約 10% である。また、TH3 および TH4 についても領域 (B) において質量濃度のピークを示した。この TH2, TH3, TH4 のピークは、図 5.2 に示した個々の PAH の質量濃度のピークの結果とよく一致している。

TH2 の質量濃度と 2 環の PAH の質量濃度の結果 (図 5.2) から、ベンゼンから生成された 2 環の PAH の約 40 % はビフェニルであった。一方、ナフタレンは 2 環の PAH の約 2 % であった。これらの結果は、ベンゼンから生成された 2 環の PAH の多くはビフェニルであることを示している。したがって、無酸素条件の場合は図 1.35 や図 1.38 に示したビフェニルを生成する反応経路[1-3]が、PAH 生成の初期段階において支配的な経路であることが明らかになった。

#### (2) 酸素付加条件での PAH の挙動

図 5.7 における  $\phi = 2.8$  条件の結果 (右側) では、領域 (B) での TH2, TH3, TH4 の質量濃度が無酸素条件の結果よりも減少した。TH2 の質量濃度と 2 環の PAH の質量濃度の結果 (図 5.5) から、 $\phi = 2.8$  条件で生成された 2 環の PAH の約 90 % はナフタ

レンであった。2 環の PAH に占めるナフタレン分率の増加は、酸素の付加によって 2 環の PAH の生成経路が替わることを示している。この結果から、ナフタレンを生成する反応経路が PAH 生成の初期段階において  $\phi = 2.8$  の場合には支配的な経路であることは明らかである。Frenklach ら[2]や Shukla ら[3]が示したビフェニルの生成経路 (図 1.35) は、酸素が存在しない条件下では有効な反応経路である。しかし、酸素の付加によって PAH の主要な生成経路が替わり、Marinov ら[18]の示したナフタレンの生成経路 (図 1.37) の方が主要な反応経路になることが明らかになった。

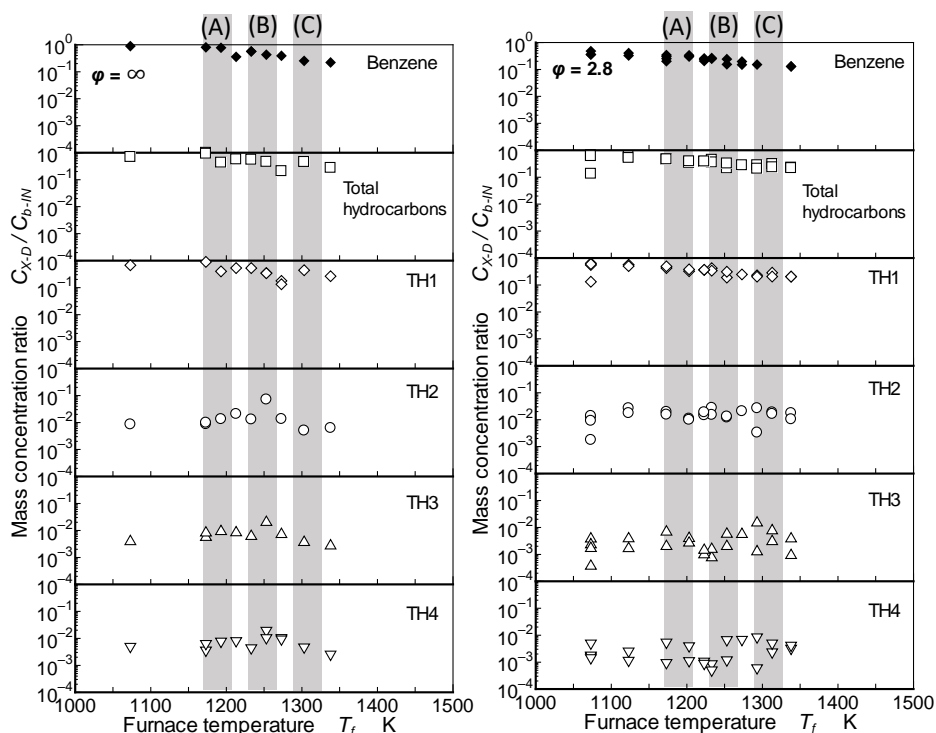


Figure 5.7 Total and classified mass concentrations of hydrocarbons.

### 5.5.3 炭化水素の総質量濃度と PM 質量濃度の谷の関係

PM の質量濃度の結果では、領域 (B) と (C) の間の領域において PM の低濃度の谷が現れた。第 4 章に示したように消費されたベンゼン中の炭素のうち 6~9 割が HC や PAH に変換されていることから、領域 (B) と (C) の間の領域で炭化水素の総質量濃度が増加すると考えられたが、明確な高濃度のピークは現れなかった (図 5.7)。図 5.2 と 5.4 および 5.5 に示したように、PAH の質量濃度は領域 (B) から (C) にかけて減少することから、低濃度の谷が生じる温度領域では芳香環の崩壊 (開裂) が急速に進行

していると考えられる。さらに、ベンゼンは熱分解によって多数の化学種に分解されるが、これらの化学種が PAH や Soot に成長していない可能性もある。したがって、PM の低濃度の谷の出現を説明するには、PAH 生成に替わる別のベンゼン消費の経路が必要である。

ベンゼン消費の別経路の第一候補として、鎖状の炭化水素や 5 員環の炭化水素を多量に生成する経路が考えられる。ベンゼンは  $C_5H_5$  (シクロペンタジエニル) や  $C_5H_6$  (シクロペンタジエン) [18][25-29]などの 5 員環の炭化水素を多量に生成する可能性がある (本章 5.2 節 (2) 素反応の項を参照のこと)。Ristori ら[30]は、1,300 K 以下の温度領域でベンゼンの熱分解および酸化によって生じる主要な中間生成物はアセチレン、フェノール、ホルムアルデヒド、エチレン、ビニルアセチレンおよびシクロペンタジエンであると報告している。また、ベンゼンは高温での熱分解によって  $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  といった鎖状の炭化水素を多量に生成する可能性もある[7][8]。本研究では全ての炭化水素がクロマトグラムに示されていると仮定しているため、低濃度の谷の温度領域で  $C_2H_2$  や  $C_4H_2$  などの鎖状の炭化水素や 5 員環の炭化水素が多く生成されていれば、これらは TH1 に含まれていることになる。しかし TH1 には明確な高濃度の値が谷に相当する温度域で現れていないことから、PM の低濃度の谷が現れる原因は他に存在すると考えられる。

ベンゼン消費の別経路の第二候補として、コロネンのようなピレンよりさらに多環化が進んだ PAH に成長する経路以外で、狭義の Soot 前駆物質であるピレンの二量体や三量体が生成されるためにベンゼンが消費される経路が考えられる。まず、領域 (B) と (C) の間の温度領域ではベンゼンの熱分解が進行し、その後の重合によって PAH の生成が生じる。そして、酸素濃度が低ければ PAH は Soot の狭義の前駆物質に変化するが、領域 (B) と (C) の間の温度領域では温度が十分に高くないため、狭義の前駆物質が Soot まで成長しないと考えられる。このようにして、Soot の狭義の前駆物質が Soot まで成長せずに残存することで、領域 (B) と (C) の間の領域で PM 質量濃度の谷が生じる可能性がある。しかし、本研究では PAH 二量体や三量体の成分を測定しておらず、どの程度存在しているかは不明である。今後、PM 形成の全てのメカニズムを解明するためには、PAH 二量体や三量体の成分を検出する必要がある。

#### 5.5.4 ベンゼンから PAH への炭素の変換率

##### (1) 変換率と残存 PAH

第 4 章では、消費したベンゼン中の炭素がどの程度 PM に変換されたかを評価する指標として変換率を求めた。PAH についても同様の手法で消費したベンゼン中の炭素の PAH への変換率を求めた。変換率は 2 環以上の PAH の総質量濃度を用い、

$$\text{Conversion ratio} = \frac{C_{TH2} + C_{TH3} + C_{TH4}}{\frac{72}{78}(C_{b-IN} - C_{b-D})} \quad (5.1)$$

の式により算出した。ここで  $C_{TH2}$ 、 $C_{TH3}$  および  $C_{TH4}$  はそれぞれ TH2、TH3 および TH4 の質量濃度を示す。 $C_{b-IN}$  は供給したベンゼンの質量、 $C_{b-D}$  は D 点でサンプリングしたベンゼンの質量濃度を示す。

図 5.8 は式 (5.1) により求めたベンゼンから PAH への炭素の変換率の結果である。ただし、ここでの変換率は安定して残留している割合、すなわち残存割合であり、反応の過程で変換された PAH の総量でないことに注意が必要である。本論文で取り扱っている温度範囲や酸素濃度では PM の酸化は顕著でないため、第 4 章の式 (4.1) で求めた PM への変換率は反応系の最終生成物としての PM への変換率である。一方 PAH は反応系の中間生成物であり、残留した PAH の割合（変換率）以上の PAH が、対象とした反応系内で実際は生成されていることになる。

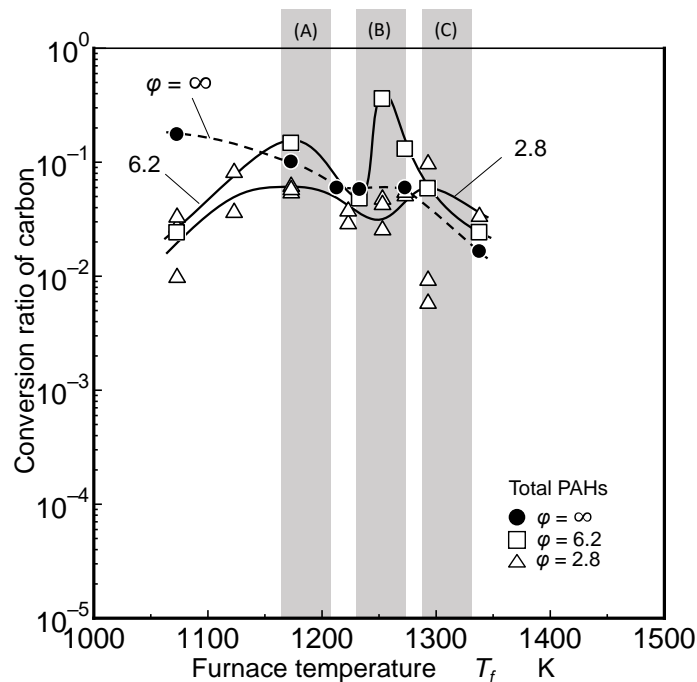


Figure 5.8 Carbon conversion ratio from benzene to PAHs.

## (2) 無酸素条件での PAH への変換率

図 5.8 中の  $\phi = \infty$  条件では、PAH は領域 (A) よりも低い温度でも生成されている。1,073 K の温度では、消費したベンゼン中の炭素のうち約 20 % が PAH に変化した。しかし、PM への変換率の結果 (図 4.8) によれば、1,073 K では PM が生成されていなかった。これらの結果から、消費されたベンゼン中の炭素のうち約 80 % が気相の炭化水素に変換されていることが分かる。言い換えると、1,073 K のような低温条件ではベンゼン中の炭素の一部は PAH へと変換されるが Soot へは変換されず、大部分が気相の PAH (2 環以上) 以外の炭化水素として残存していることが明らかになった。例えば、ベンゼンが分解してアセチレンになるだけでなくベンゼンにメチル基が付加されてトルエンになったとしても、それらはここでの PAH (2 環以上) の変換率として評価されていない。

第 4 章に示した無酸素条件の PM の結果では、領域 (A) は Soot に近い PM が生成され始める温度であり、PM への変換率は約 0.2 % (図 4.8) であった。一方、この温度領域における PAH の変換率は約 10 % であった。これらの結果から、Soot が生成され始める温度では、消費したベンゼン中の炭素のうち約 90 % が気相の PAH 以外の炭化水素に変換されて残存していると推定できる。

温度領域 (C) では消費したベンゼン中の炭素の約 2 % が PAH へと変化した。一方、PM への変換率はこの温度領域において最も高くなり、変換率は約 37 % (図 4.8) であった。つまり高温である領域 (C) では、消費したベンゼン中の炭素の PAH への変換率が低く、PM への変換率が高くなっている。言い換えると、少なくとも約 39 % の炭素が中間生成物としての PAH (2 環以上) に変換され、そのうちの約 37 % が PAH を経て PM に変換されている。

PM および PAH への変換率の結果では、温度の増加に伴って消費したベンゼン中の炭素が PM へと変換される割合が増加し、気相の炭化水素や PAH へと変換される割合は減少している。この結果から、温度の上昇に伴って PAH の多環化が進行し、PAH が Soot へと遷移したことで残存する PAH への変換率が低下することが明らかになった。これは、第 1 章 3 節に示した相澤らによるディーゼル噴霧火炎内における PAH の多環化過程の結果と同様の傾向である。

PM 質量濃度の谷が出現する領域 (B) と (C) の間の温度領域では、無酸素条件で消費したベンゼン中の炭素のうち約 6 % が PAH へと変換された。また、PM 質量濃度の谷が出現する温度領域における PM への変換率は約 7 % (図 4.8) であった。これらの結果から、PM 質量濃度の谷が出現する温度では他の温度領域と異なり、消費したベンゼン中の炭素が PAH や PM に変換される割合が少ないことが明らかとなった。

### (3) 酸素付加条件での PAH への変換率 (その 1: 概要)

無酸素条件と酸素付加条件を比較すると、図 5.8 から、領域 (A) よりも低い温度では酸素の付加によって PAH への変換率が低下したことが分かる。この温度領域では、無酸素条件では PM が生成されなかったが  $\phi = 6.2$  条件においては PM が生成された。この結果は、酸素の付加によって PAH の多環化が進行し、ベンゼン中の炭素が Soot まで成長するため PAH への変換率が低下することを示している。言い換えれば、温度の低い領域では、酸素の付加によってベンゼン中の炭素が Soot に変換され易くなることが示されている。

$\phi = 6.2$  条件は、領域 (B) においてベンゼン中の炭素の約 40 % が PAH となった。PM への変換率も約 15 % であることから、比較的多くの炭素が Soot へと変換されていることが分かる。この結果から、領域 (B) の温度は PAH の生成と Soot への成長が活発に進行しはじめる温度であると考えられる。そして、領域 (C) の PAH 変換率が領域 (B) よりも低下するのは、高温により PAH が Soot へと成長するためである。

酸素をさらに付加した  $\phi = 2.8$  条件では、領域 (A) においてベンゼン中の炭素の約 3 % が PAH となった。これに対して、この温度領域における PM の変換率は約 0.05 % (図 4.8) であった。これらの結果から、領域 (A) のような低温領域では、消費したベンゼン中の炭素のうち約 97 % が気相の PAH 以外の炭化水素や CO および CO<sub>2</sub> に変換されていて、PAH や Soot はほとんど生成されていないことが分かる。

$\phi = 2.8$  条件での PAH への変換率は、領域 (A) と (B) および (C) において同程度であり、ベンゼンから PAH への変換率は 3~6 % 程度であった。一方 PM への変換率は温度の上昇に伴って増加し、最も温度が高い領域 (C) における PM への変換率は約 6 % であった。温度の上昇に伴い消費したベンゼン中の炭素は Soot へと変換され易



くなるが、最終的に残存する PAH への変換率はほとんど変わらなかった。

#### (4) 酸素付加条件での PAH への変換率（その 2：酸素濃度の影響）

$\varphi = 2.8$  条件の結果を  $\varphi = 6.2$  条件の結果と比較すると、領域 (A) および (B) における PAH への変換率は  $\varphi = 6.2$  条件よりも低くなった。また、領域 (A) および (B) における PM への変換率についても、 $\varphi = 2.8$  条件は  $\varphi = 6.2$  条件よりも低い値であった。これらの結果は、 $\varphi = 2.8$  条件は酸素濃度が高いため、酸素によってベンゼンの熱分解成分が酸化されて、CO や CO<sub>2</sub> として排出されたためであると考えられる。一方領域 (C) では、酸素濃度の高い条件ほど PAH への変換率は高いが、PM への変換率は低くなる。これは、酸素の付加によって PAH の多環化が進行するが、 $\varphi = 2.8$  条件は酸素濃度が高いため、酸素によって Soot が酸化されたことで残存する PM への変換率が低下したためであると考えられる。

#### (5) 酸素付加条件での PAH への変換率（その 3：濃度の谷）

PM 質量濃度の谷が現れていた領域 (B) と (C) の間の温度では、ベンゼンから PAH への変換率が約 6 % であった。また、PAH への変換率の値はすべての当量比条件で同程度であった。したがって、PM 質量濃度の谷が現れる温度領域では、ベンゼンの中の炭素の PAH への変換率は酸素濃度に影響されないことが明らかになった。

領域 (B) と (C) の間の温度領域では、消費されたベンゼン中の炭素が PAH および PM に変換される量が少なかった (PAH は約 6 %、PM は約 3 %)。この結果は、領域 (B) と (C) の間の温度で、狭義の Soot 前駆物質であるピレンの二量体や三量体が生成されている可能性を示している。この温度領域では温度が十分に高くないため、狭義の Soot 前駆物質が Soot まで成長せずに残存していると考えられる。

## 5.6 CHEMKIN を用いたベンゼンの熱分解および PAH 生成の数値計算

### 5.6.1 計算条件

数値計算に用いる化学反応モデルには様々なものが存在する。第 2 章に記載した 5 種類の気相反応モデルを用いて数値シミュレーションを行い、ベンゼンおよび PAH の濃度について実験結果との比較を行うことで、数値計算として妥当な反応モデルの選択を行う。数値計算に用いた反応流動管実験装置のモデル (PFR モデル) および化学反応モデルについては第 2 章に記載した通りである。

実験と同様の条件で数値計算を行うため、PFR モデルの内径は PFR 入口部、加熱炉部、PFR 出口部の管径を全て 26 mm とした。また、PFR の各部の長さについても実験装置の寸法と同様の設定にした。PFR 入口部の流量は実験と同様の  $37.4 \text{ cm}^3/\text{sec}$  とし、圧力は 1 atm 一定とした。なお、混合気の初期入力条件は表 2.7 の通りである。ベンゼンあるいはベンゼン-酸素混合気はそれぞれ窒素によって希釈されていて、当量比  $\phi = \infty$  条件は希釈率  $DR = 53$ 、当量比  $\phi = 2.8$  条件は希釈率  $DR = 14$  である。

第 2 章の図 2.4 に示したように、実験では加熱領域内で混合気温度が徐々に上昇するため、加熱炉の指定温度に到達するまでに時間がかかる。また、混合気が反応を開始する温度は、加熱炉の温度に関わらず低温であるため、温度が上昇している間は反応の進行が遅い。この温度上昇時の反応開始の遅れを数値計算においても考慮するため、図 2.17 に示した温度分布を用いて数値計算を行った。数値計算に用いた PFR モデルの入口部の温度は 400 K とした。また、加熱炉部の温度は 1,073 K から 1,473 K まで 50 K 間隔で計算を行った。なお、実験で PM の質量濃度に谷が生じた温度付近 (領域 (B) や (C)) については、加熱炉部の温度を 20 K 間隔に設定して計算を行った。

数値計算では、初期ベンゼン濃度が 0.00005 % 減少した時点を実験開始の時間 0 sec とした。そして、反応流動管を用いた実験での滞留時間に相当する計算時間 2 sec に到達した時点で数値計算を終了させた。反応流動管の実験では加熱炉を通過した後の混合気を常温まで冷却したが、数値計算では混合気が加熱領域に到達した後は計算終了時点まで加熱炉温度を保持した。したがって反応計算の途中経過から、任意の滞留時間における計算結果を得ることが可能である。また計算を継続させれば滞留時間 (反応経過時間) を長くすることも可能である。なお、数値計算の時間ステップは  $10^{-8} \text{ sec}$  である。

## 5.6.2 PAH 生成計算に及ぼす数値計算モデルの検討

### (1) 計算結果

気相反応モデルごとにモデルに含まれる素反応に相違があり、PAH 生成に及ぼす酸素濃度や温度の影響が異なるため、数値シミュレーション結果は気相反応モデルに依存する結果となる。そこで、実験結果と一致する気相反応モデルを選定するため、5種類の気相反応モデルを用いて数値計算を行った。数値計算結果を図 5.9 に示す。プロットはベンゼン、ナフタレンおよびビフェニルの実験結果であり、実線および破線は CHEMKIN による数値計算結果である。なお、数値計算結果は、第 2 章に示した式(2.33)によって得た初期ベンゼンに対する相対モル比である。

	Experiment	Simulation
Benzene	△	—
Naphthalene	○	- - -
Biphenyl	□	- - -

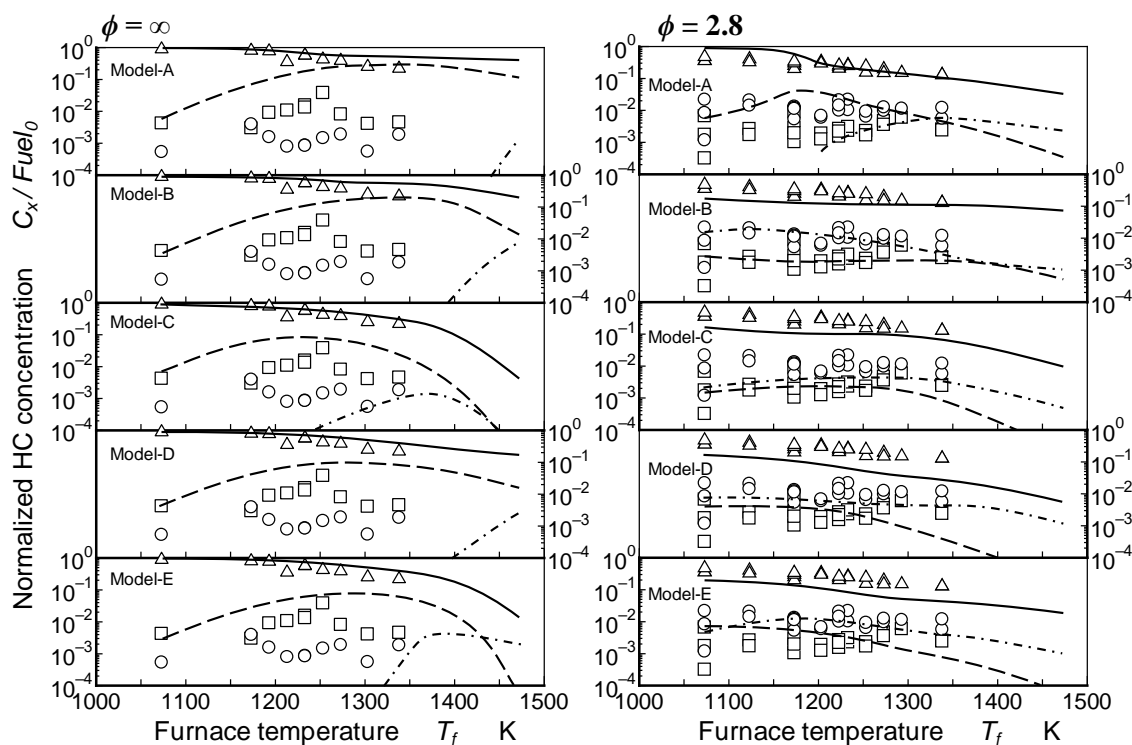


Figure 5.9 HC comparison between experiment and simulation.

数値計算結果では Model-A, Model-B, Model-D に比べて, Model-C と Model-E が実験結果に近い PAH の傾向を示した.  $\phi = \infty$  条件の実験結果では, 1,250 K 付近にビフェニルの濃度のピークが存在した. また, このピークのビフェニルの濃度はナフタレンの濃度よりも約 10 倍高かった. Model-C と Model-E による数値計算結果でも 1,370 K 付近においてビフェニルの質量濃度がピークを示した. さらに, ビフェニルの濃度はナフタレンの濃度よりも約 10 倍高い計算結果となった. 言い換えると, Model-C と Model-E において数値計算によって得られたこの 2 環の PAH の濃度の大小関係の傾向が, 実験結果と一致した.

実験結果では,  $\phi = 2.8$  条件においてナフタレン濃度がビフェニル濃度よりも高く, 酸素濃度の減少に伴ってビフェニル濃度がナフタレン濃度よりも高くなる傾向があった. Model-C と Model-E による数値計算結果は,  $\phi = 2.8$  条件ではナフタレン濃度がビフェニル濃度よりも高く,  $\phi = \infty$  条件ではビフェニル濃度がナフタレン濃度よりも高くなる傾向を示している. このように, Model-C と Model-E は酸素の有無によるナフタレンとビフェニルの質量濃度の逆転現象を再現していて, 実験結果と傾向が一致する結果となった.

## (2) 素反応式

Model-C と Model-E には, ベンゼンからビフェニルへと成長する反応として次の素反応が共通して含まれている.



素反応 (R883) は第 1 章に示した Frenklach らのビフェニル生成反応であり, ベンゼンとフェニルラジカルの反応によってビフェニルを生成する素反応である. なお, 素反応は略式記号での表記であり, ベンゼンは  $A_1$ , フェニルラジカルは  $A_1^-$ , ビフェニルは  $P_2$ , ナフタレンは  $A_2$  である. また, 素反応の番号は第 6 章で説明する反応ごとの固有の番号を用いて示している. 素反応についての詳細は第 6 章に示す.

次に, ナフタレンについては第 1 章に示した Marinov らの 5 員環の炭化水素を經由する PAH の生成経路



の素反応が Model-C と Model-E に含まれている。また、フェニルラジカルと C4 の炭化水素 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> または C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>) の反応によってナフタレンを生成する素反応



が含まれている点も共通している (Model-C には素反応 (R859) が含まれていて、Model-E には素反応 (R1048) が含まれている)。

Model-A を用いた数値計算では、 $\varphi = \infty$  条件においてナフタレンがほとんど生成されていない。また  $\varphi = 2.8$  条件では、1,300 K 以下の温度領域においてナフタレン濃度がビフェニルよりも低くなる。Model-A を用いた数値計算結果と実験結果に差が生じた理由としては、Model-A には素反応 (R1071) が含まれていないため、ナフタレンの生成量が実験結果よりも少なく見積もられているからであると考えられる。

Model-B には素反応 (R1071) が含まれている。Marinov らが提案した 5 員環の生成反応には O や OH ラジカルが関与する。したがって、素反応 (R1071) は酸素が存在する条件下で進行しやすいと考えられる。これは  $\varphi = 2.8$  条件の計算結果が実験結果をよく再現していることから明らかである。

無酸素条件である  $\varphi = \infty$  ではナフタレン濃度が低く、実験結果で現れているようなナフタレンの濃度のピークは現れなかった。1,300 K 以下のような温度の低い領域ではベンゼン環が崩壊 (開裂) し難く、



のような反応によってフェニルラジカルが多くなることが考えられる。しかし、Model-B には素反応 (R859) や (R1048) といったフェニルラジカルからのナフタレンの生成反応が含まれていない。そのため、多量に生成されたフェニルラジカルからのナフタレンの生成が生じず、ナフタレンの生成量が実験結果よりも少なく見積もられたと考えられる。

Model-D には素反応 (R883), (R1071), (R859) が含まれているが、 $\varphi = \infty$  条件の数値計算によって得られたナフタレンの濃度は実験結果よりも低く、ナフタレンの濃度のピークは現れなかった。実験結果と差が生じた原因は、ベンゼンからフェニルラジカルを生成する素反応 (R690) に与えられた温度乗数の値の差異であると考えられる。第

2章に示したように化学反応速度は温度に依存するが、数値計算では各素反応に与えられた温度乗数  $n$  の正負によって温度依存性が大きく変化する。温度乗数  $n$  が正の素反応については高温時に反応速度が増加するが、温度乗数  $n$  が負の素反応については高温時に反応速度が低下する。Model-E における素反応 (R690) の温度乗数は正の値 ( $n = 2.4$ ) であるが、Model-D では温度乗数が 0 であった。 $\varphi = \infty$  条件の数値計算結果において Model-E よりも Model-D のベンゼンの濃度の減少が少ないことから、温度乗数の値がベンゼンの反応の進行に影響していることは明らかであり、実験結果と差異が生じた原因であると考えられる。

### (3) 反応モデルの選択

Model-C は多くの素反応を含む反応モデルであり、様々な素反応を考慮した詳細な計算を行うことが可能である。しかし、素反応数が多い反応モデルは計算に時間を要するため、エンジン等の複雑なモデルを用いた計算への応用が難しい。一方 Model-E はエンジンモデルで計算することを考慮し、影響度の低い素反応を省き反応を簡略化して作られた気相反応モデルである。Model-E は素反応数が少ないが、実験結果と一致することから広く使用されている [31][32]。

Model-C と Model-E の数値計算結果は実験結果と傾向が一致しており、どちらのモデルを用いても支障がないと考えられた。しかし前述のように、Model-C のような素反応数の多いモデルを用いた場合は計算時間が非常に長くなるため、計算時間短縮の観点では素反応数の少ない Model-E の方が良い。また、本論文の研究では行っていないが、今後エンジン等の複雑な反応システムへ対応させることを考慮すると、素反応数ができる限り少ない単純なモデルを用いるべきであると考えられる。したがって、以降は Model-E を用いて数値計算を行い詳細な考察を行う。

### 5.6.3 実験結果と数値計算結果の比較

Model-E (KAUST PAH model 2)を用いた数値計算によって得られた各 PAH の濃度の結果を図 5.10 に示す。図 5.10 はベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フェナントレンおよびピレンの濃度の結果である。当量比は  $\phi = 2.8$  であり、混合気の加熱炉滞留時間は 2 sec である。図中のプロットが実験結果、実線および破線が数値計算結果である。

実験結果では 1,073 K で約 60 % のベンゼンが消費され、温度の上昇に伴ってベンゼンの消費はさらに増加する。数値計算によって得られた結果では、1,073 K で約 80 % のベンゼンが消費された。そして温度の上昇に伴ってベンゼンの濃度は減少し、1,473 K では約 2 % のベンゼンが残存した。計算結果と実験結果を比較すると絶対値には差はあるが、温度変化に対するベンゼン濃度の変化の傾向は一致していることが分かる。

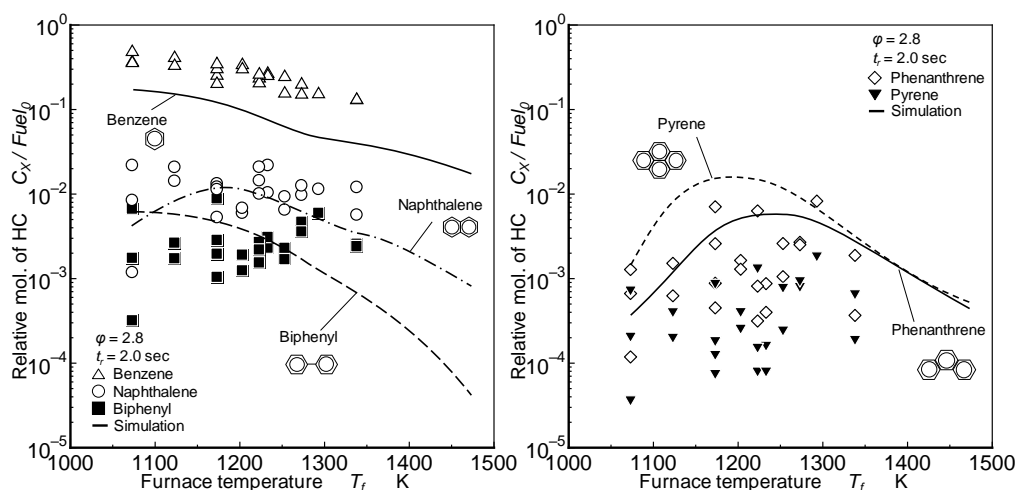


Figure 5.10 Normalized mole concentrations of PAHs ( $\phi = 2.8$ ,  $t_r = 2.0$  sec).

実験により得られたベンゼンの質量濃度はガスサンプリングの精度により  $\pm 30$  % 程度の誤差を含んでいることから、実験結果と数値計算結果の絶対値の差は実験精度による影響が大きいと考えられる。また、数値計算でベンゼンの消費反応が大きく見積もられたことで、実験結果の絶対値と差が生じた可能性も考えられる。さらに、実験と数値計算の結果に差が生じた他の原因として滞留時間による影響も考えられる。滞留時間は反応の進行に影響するため、実験と数値計算で滞留時間に差があると結果に相違が生じ

る可能性がある。この滞留時間や反応の進行度合いに伴う濃度変化については次節で説明する。

2 環 PAH の数値計算結果は、1,173 K 以上の温度領域においてナフタレンの質量濃度がビフェニルよりも 10 倍高くなる傾向があり、実験結果と傾向が一致している。また数値計算結果では、1,100 K 以下の温度領域でナフタレンとビフェニルの質量濃度の大小関係が逆転する傾向がある。実験で得られた 3 環のフェナントレンの濃度は測定精度不足によるばらつきが大きいですが、数値計算で得られたフェナントレンの濃度と同じオーダーであった。4 環のピレンについては、数値計算によって得られた質量濃度が実験結果よりも高くなった。PAH の数値計算と実験結果の濃度の絶対値に差が生じる原因としては、実験でのガスサンプリングの精度による誤差 ( $\pm 30\%$ 程度) が大きいと考えられる。

実験結果ではフェナントレンの濃度よりもピレンの濃度が低いが、数値計算結果ではフェナントレンの濃度よりもピレンの濃度が高い結果となった。数値計算結果のピレンの濃度がフェナントレンよりも高くなった原因は、数値計算に用いる気相反応モデルが化学種および素反応を簡略化しているためであると考えられる。実験ではピレンしか同定していないが、ピレン以外の 4 環の PAH も実際は数多く生成されている。これは、図 5.1 や図 5.3 の結果においてピレン付近に他の成分のピークが多く存在していることから明らかである。しかし、数値計算に用いた Model-E は主にピレンの生成を經由してコロネン(6 環)まで PAH が成長する反応モデルであり、ピレン以外の 4 環の PAH は簡略化され数種類しか含まれていない。すなわち、計算結果としてのピレン濃度には本来のピレンの濃度だけでなく、4 環のピレン以外の PAH の濃度も一部含まれていると解釈すべきである。そのため、2 環や 3 環 PAH の多環化が進行するとその多くが見かけ上ピレンへと成長し、ピレンの計算上の濃度が本来のピレンの濃度より高くなったと考えられる。

このように、数値計算結果では高分子の PAH 濃度がわずかに高くなるが、温度変化に対するベンゼンおよび PAH 濃度変化の傾向は一致している。したがって Model-E は素反応数の少ないモデルであるが、実験結果を十分に再現していると考えられる。



#### 5.6.4 PAH 生成に及ぼす滞留時間の影響

第3章に示したように、滞留時間は反応の進行度合いに影響する。反応の初期段階(2 sec 以前)ではベンゼンの熱分解が急激に進行し、反応の後期段階(2 sec 以降)で Soot の生成が進行すると考えられる。反応流動管の実験では滞留時間が 2 sec 以降で反応が完結しているとみられる条件を用いることで、滞留時間の考慮の必要がない結果をもとにベンゼンの熱分解と PAH の生成を検討した。Soot 前駆物質である PAH が反応の初期段階と後期段階でどのように変化しているかを明らかにするため、数値計算では滞留時間を変化させた場合の PAH の質量濃度を求めた。

図 5.11 に  $\varphi = \infty$  の条件の数値計算結果を、図 5.12 に  $\varphi = 2.8$  の条件の数値計算結果を示す。図の上段から、滞留時間 0.5 sec, 1.5 sec, 2.0 sec, 30 sec の条件であり、ベンゼンおよび PAH (ビフェニル, ナフタレン, アントラセン, ピレン) の質量濃度の計算結果を示している。また滞留時間が 2.0 sec については対応する実験結果も図中に示してある。

##### (1) 無酸素条件での反応の推移

$\varphi = \infty$  の条件の数値計算結果(図 5.11)では、滞留時間の経過に伴って残存するベンゼンの質量濃度が低下した。反応の初期段階に相当する 0.5 sec および 1.5 sec の数値計算結果から、滞留時間の経過に伴い PAH の濃度のピークが低温側へとシフトしていることが分かる。また滞留時間 1.5 sec と 2.0 sec の結果を比較すると、時間の経過に伴って濃度のピークが低温側へシフトしているが、PAH の質量濃度の差は 0.01 %程度であった。

実験では加熱による混合気の体積膨張を考慮して加熱炉内の滞留時間を算出しているが、分子数変化による体積の変化は考慮していない。混合気の希釈率が高いため、モル数の変化による全体としての体積変化は非常に小さいと考えられるが、数値計算での滞留時間とわずかに差が生じる可能性がある。しかし、数値計算によって得られた滞留時間 1.5 sec と 2.0 sec の間の PAH 質量濃度の差はわずか(0.01 %程度)であった。この結果から、実験での滞留時間(2.0 sec)と計算での滞留時間(1.5 sec)の間に 0.5 sec 程度の差が含まれていても、滞留時間が 2.0 sec 前後において PAH の質量濃度の結果にはほと

んど影響がないことが明らかになった。

滞留時間 30 sec は、反応が十分に進行し PAH の質量濃度が最終値に到達した場合を想定した計算結果である。最終値 (30 sec) の結果では、2 環の PAH のビフェニルが 1,250 K 付近において質量濃度のピークを示し、初期ベンゼンの約 10 % がビフェニルに変換された。一方反応初期 (0.5 sec) の結果では、ビフェニルは 1,300 K 付近において質量濃度がピークを示し、ピーク値の濃度は約 9 % であった。これらの結果から、反応初期に生成されたビフェニルの濃度は最終値に近いことが分かる。しかし反応初期では 1,300 K 以下の温度領域においてナフタレン、フェナントレン、ピレンがほとんど生成されておらず、ビフェニル以外の PAH については最終値との差が大きい。

ナフタレン、フェナントレン、ピレンの最終値は 1,300 K 付近において質量濃度のピークを示す。一方、反応後期 (2 sec) におけるナフタレン、フェナントレン、ピレンは、1,350 K 付近において質量濃度のピークを示した。それぞれのピーク値の濃度を比較すると、反応後期と最終値では濃度の差が小さい。例えばピレンの質量濃度は、反応後期では約 0.9 % であり、最終値では約 1.5 % である。反応初期と最終値では濃度の差が大きいが反応後期と最終値では濃度の差は小さく、反応時間の経過に伴い最終値に近づいていることが分かる。

温度が低い条件ほど反応時間の経過に伴って PAH の質量濃度が増加するが、温度が高い条件ほど反応時間の経過に伴って PAH の質量濃度が減少する。これは、温度が高いほど化学反応速度が速くなり短い時間で多環化が進行するが、温度が低いほど化学反応速度が遅くなり多環化に長い時間を要するためである。その結果、滞留時間の経過に伴い PAH の質量濃度のピークが低温側へシフトすると考えられる。滞留時間を変化させた数値計算を行った結果、無酸素条件では、2 環 PAH のビフェニルは反応初期 (0.5 sec) で最終値に近づくが、2 環 PAH のナフタレンや 3 環 PAH のフェナントレン、4 環 PAH のピレンが最終値に近づくのは反応後期 (2 sec) であることが明らかになった。

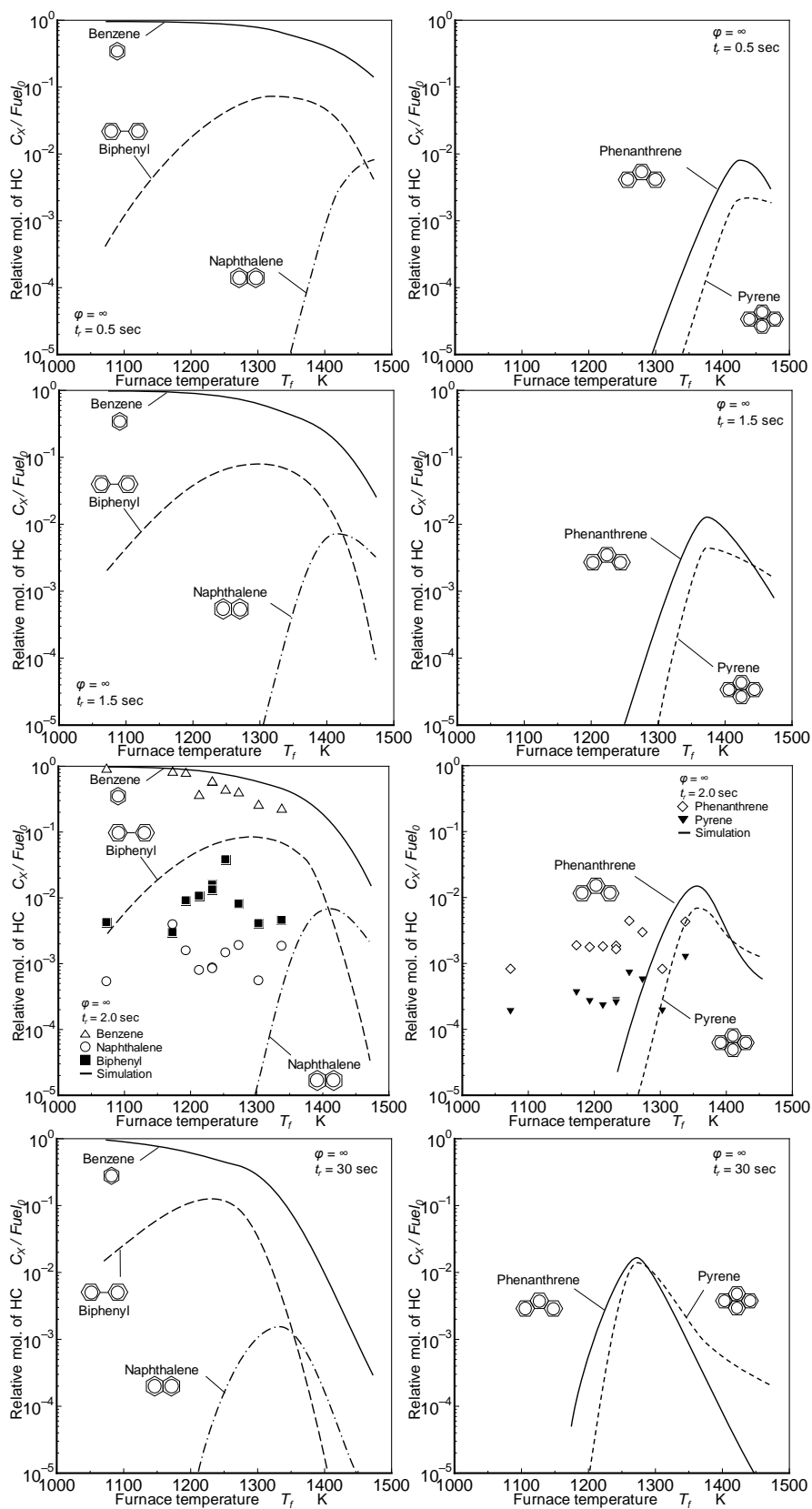


Figure 5.11 Normalized mole concentrations of PAHs ( $\phi = \infty$ ).

## (2) 酸素付加条件での反応の推移

酸素を付加した  $\varphi = 2.8$  条件の数値計算結果 (図 5.12) では, 反応初期 (0.5 sec) において生成された 2 環のナフタレンの質量濃度はビフェニルよりも高く, ナフタレンのピーク値は約 1% であった. 滞留時間 1.5 sec および 2.0 sec についても同様に, ナフタレンの濃度がビフェニルよりも高くなる結果が得られた. また各 PAH の質量濃度は, 滞留時間 0.5 sec, 1.5 sec および 2.0 sec の条件で大きな差はなかった. この結果から, 実験での滞留時間 (2.0 sec) と計算での滞留時間 (0.5 sec) の間に 0.5 sec 程度の差が含まれる場合であっても, PAH の質量濃度を比較することが可能であることが明らかになった.

無酸素条件 (図 5.11) では, ビフェニル以外の PAH については反応初期と最終値で濃度の差が大きかった. しかし酸素付加条件では, 2 環と 3 環および 4 環の PAH の質量濃度は, 反応初期と反応後期および最終値 (30 sec) で同じ程度である. また, すべての滞留時間条件でナフタレン濃度がビフェニルよりも高くなる傾向が現れている. これらの結果から, 酸素の付加によって反応初期と反応後期および最終値の結果の差は少なくなり, 反応初期段階 (または 0.4 sec 程度の段階) で 2 環, 3 環および 4 環 PAH の質量濃度が最終値に近づくことが明らかになった. この結果は, 酸素付加条件では無酸素条件よりもベンゼンの消費および多環化が急激に進行し, 短い時間で PAH が成長すること示唆している.

$\varphi = 2.8$  条件は, 拡散火炎内で PAH が生成されている領域の当量比条件に相当している. また, 滞留時間が短い条件での数値計算結果は, 拡散火炎内で PAH が生成されはじめる反応初期段階に相当している. 滞留時間を変化させた数値計算を行った結果,  $\varphi = 2.8$  条件では反応初期, 反応後期および最終値の結果の差は少ないことが明らかになった. したがって, 本研究で得られた反応後期 (2 sec) の結果は, 拡散火炎内で生じる PAH の生成現象に対応する結果として議論を行うことが可能であると言える.

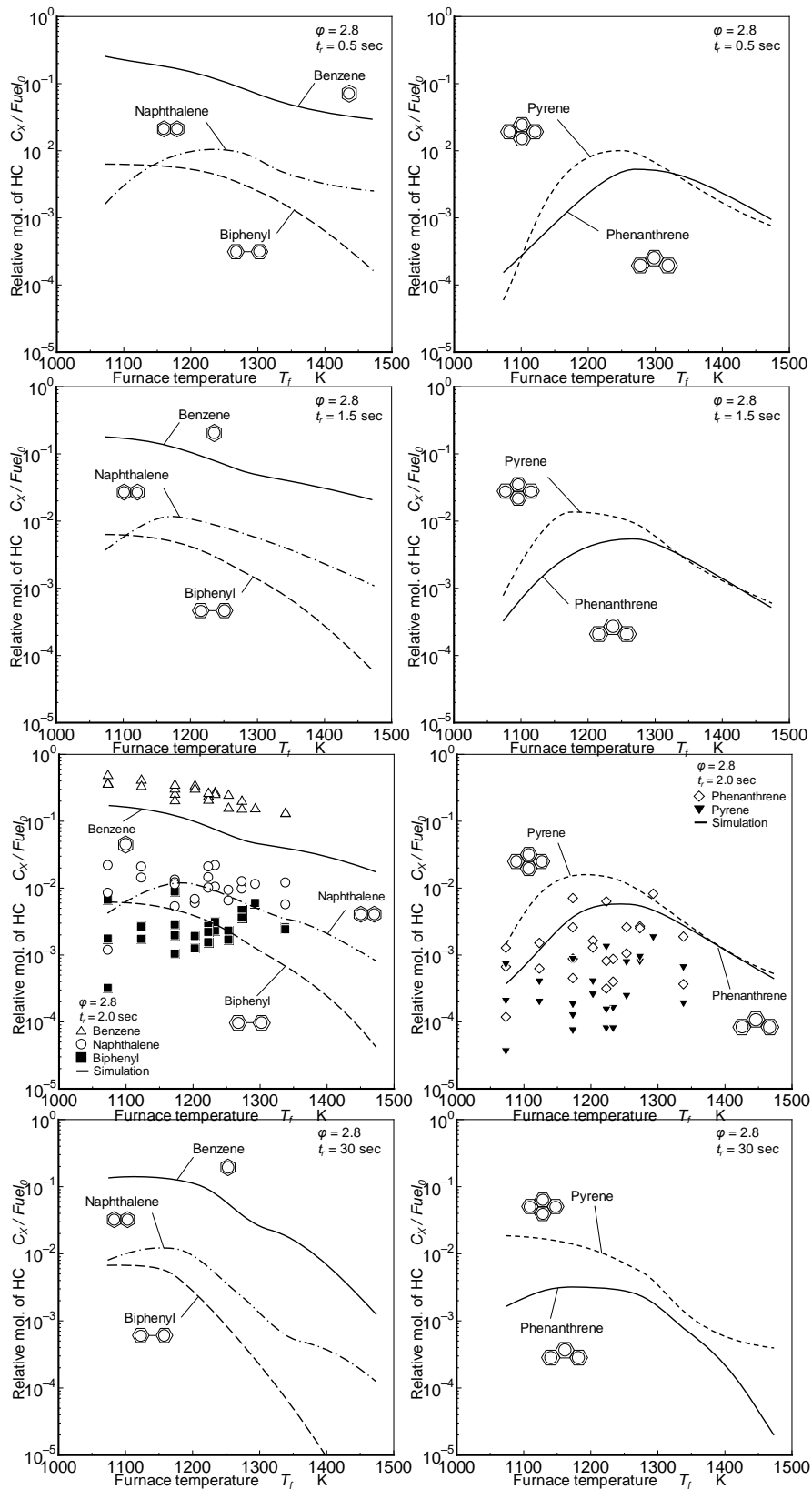


Figure 5.12 Normalized mole concentrations of PAHs ( $\phi = 2.8$ ).

### (3) 滞留時間

第 3 章では、反応流動管を用いた実験と簡単な反応モデル、CHEMKIN による数値計算によってベンゼンの熱分解の進行度を推定し、2 sec 以上の滞留時間で反応した混合気は最終値に近い準平衡状態であることを示した。そして本章では、滞留時間（反応経過時間）を変化させた数値計算により、代表的な PAH（ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン）の質量濃度についても、2 sec 以上の滞留時間であれば最終値に近い値となることを明らかにすることができた。この結果から、ガスクロマトグラフィによって測定した PAH の本章での解析結果は、反応の最終値、すなわち反応後の平衡状態の PAH に近い解析結果であるということを再度確認することができた。

## 5.7 第 5 章のまとめ

PAH の質量濃度をガスクロマトグラフィによって測定し、単環芳香族から PAH への成長プロセスに及ぼす温度および酸素の影響を調べ、成長プロセスの酸素依存性を検討した。また、5 種類の気相反応モデルを用いてベンゼンおよび PAH の質量濃度の数値計算を行い、実験結果に対応するモデルを選定した。さらに、選定した気相反応モデルを用いて滞留時間を変化させた場合の数値計算を行い、PAH の質量濃度に及ぼす滞留時間の影響を調べた。得られた結果を以下に示す。

1. 無酸素条件で生成される PAH では、ビフェニル濃度がナフタレン濃度よりも高い。混合気中に残存している全ての 2 環の PAH のうち、ビフェニルの割合は約 40% である。
2. 酸素付加条件 ( $\phi = 2.8$ ) で生成される PAH では、ナフタレン濃度がビフェニルよりも高い。混合気中に残存している全ての 2 環の PAH のうち、ナフタレンの割合は約 90 % である。
3. 酸素の有無により残存するビフェニルとナフタレンの相対濃度は変化する。無酸素条件ではビフェニルの濃度がナフタレンより高いが、酸素付加によりナフタレンの濃度の方がビフェニルより高くなるという逆転現象が起きる。これは酸素の有無により主要な反応経路が替わることを示している。
4. 熱分解によって消費したベンゼン中の炭素が PAH に変換されて残存している割合

は、温度の上昇に伴って 20 %から 2 %程度まで低下する。温度の上昇に伴って PAH の多環化が進行し、消費したベンゼン中の炭素の Soot へ変換率が増加する。

5. 「Primary Reference Fuels + PAH model」と「KAUST PAH model 2」は酸素の有無によるナフタレンとビフェニルの質量濃度の逆転現象を再現していて、実験結果と傾向が一致する。
6. KAUST PAH model 2 を用いた数値計算の結果、無酸素条件で生成される 2 環 PAH のビフェニルの質量濃度は滞留時間 0.5 sec で最終値に近づくが、2 環 PAH のナフタレン、3 環 PAH のフェナントレン、4 環 PAH のピレンの質量濃度は滞留時間 2 sec で最終値に近づく。酸素付加条件の場合、生成される 2 環、3 環、4 環 PAH の質量濃度は滞留時間 0.5 sec で最終値に近づく。ベンゼン-窒素混合気に酸素を付加することで、ベンゼンの消費と PAH の多環化が進行する。
7. 滞留時間を変化させた数値計算により、代表的な PAH の質量濃度は、2 sec 以上の滞留時間であれば最終値に近い値となる。したがって、ガスクロマトグラフィによって測定した PAH の解析結果は、反応後の平衡状態の PAH に近い解析結果であると言える。

#### 参考文献

- [1] M. Frenklach, H. Wang, Aromatics growth beyond the first ring and the nucleation of soot particles, 202nd ACS National Meeting, New York, American Chemical Society, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 36 (1991) 1509-1517.
- [2] M. Frenklach, H. Wang, Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation, Springer-Verlag, (1994) 165-192.
- [3] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 2427-2437.
- [4] R. Sivaramakrishnan, K. Brezinsky, H. Vasudevan, R. S. Tranter, A shock-tube study of the high-pressure thermal decomposition of benzene, Combust. Sci. Technol. 178 (2006) 285-305.
- [5] H. Bohm, H. Jander, D. Tanke, PAH growth and soot formation in the pyrolysis of

- acetylene and benzene at high temperatures and pressures: modeling and experiment, Proc. Combust. Inst. 27 (1998) 1605-1612.
- [6] K. C. Hou, H. B. Palmer, The Kinetics of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System, J. Phys. Chem. 69 (1965) 863-868.
- [7] A. Laskin, A. Lifshitz, Thermal decomposition of benzene. Single-pulse shock-tube investigation, Proc. Combust. Inst. 26 (1996) 669-675.
- [8] R. D. Kern, C. H. Wu, G. B. Skinner, V. S. Rao, J. H. Kiefer, J. A. Towers, L. J. Mizerka, Collaborative shock tube studies of benzene pyrolysis, Proc. Combust. Inst. 20 (1984) 789-797.
- [9] R. D. Kern, H. J. Singh, M. A. Esslinger, P. W. Winkeler, Product profiles observed during the pyrolysis of toluene, benzene, butadiene, and acetylene, Proc. Combust. Inst. 19 (1982) 1351-1358.
- [10] 登坂茂, 藤原康博, 村山正, 燃料性状が微粒子の生成に及ぼす影響 (反応流動管による微粒子の生成過程について), 日本機械学会論文集, 55 巻 516 号 (1989) 2915-2918.
- [11] 藤原康博, ディーゼル微粒子生成過程の研究, 石油学会誌, Vol.33, No.5 (1990) 255-266.
- [12] S. H. Bauer, C. F. Aten, Absorption Spectra of Polyatomic Molecules at High Temperatures. II. Benzene and Perfluorobenzene. Kinetics of the Pyrolysis of Benzene, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1253-1260.
- [13] V. G. Knorre, D. Tanke, TH. Thienel, H. Gg. Wagner, Soot formation in the pyrolysis of benzene/acetylene and acetylene/hydrogen mixtures at high carbon concentrations, Proc. Combust. Inst. 26 (1996) 2303-2310.
- [14] Y. Tan, P. Frank, A detailed comprehensive kinetic model for benzene oxidation using the recent kinetic results, Proc. Combust. Inst. 26 (1996) 677-684.
- [15] H. Richter, J. B. Howard, Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2038-2055.



- [16] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames, *Combust. Sci. Technol.* 116-117 (1996) 211-287.
- [17] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitz, S. M. Senkan, Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> cyclopentadienyl moiety, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 685-692.
- [18] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, W. Tsang, Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Propane Flame, *Combust. Sci. Technol.* 128 (1997) 295-342.
- [19] M. J. Castaldi, N. M. Marinov, C. F. Melius, J. Huang, S. M. Senkan, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 693-702.
- [20] H. Richter, J. B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000) 565-608.
- [21] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, Jr. S. E. Stein, Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, *Proc. Combust. Inst.* 20 (1985) 887-901.
- [22] 相澤哲哉, 蒲生将也, 小酒英範, 励起発光マトリクス法によるディーゼル火炎内すす生成過程のレーザー分光計測, *日本機械学会論文集*, 74 巻 738 号 (2008) 228-235.
- [23] T. Furuhashi, Y. Kobayashi, K. Hayashida, M. Arai, Behavior of PAHs and PM in a diffusion flame of paraffin fuels, *Fuel* 91 (2012) 16-25.
- [24] 小林佳弘, 天谷賢児, 古畑朋彦, 新井雅隆, 軽油の層流拡散火炎内における PAHs 分布とすすへの遷移, *日本機械学会論文集*, 74 巻 738 号 (2008) 221-227.
- [25] C. Saggese, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, E. Ranzi, A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of benzene, *Combustion and Flame*, 160 (2013) 1168-1190.

- [26] H. A. Dandajeh, N. Ladommatos, P. Hellier, A. Eveleigh, Influence of carbon number of C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> hydrocarbons on PAH formation, *Fuel* 228 (2018) 140-151.
- [27] J. D. Bittner, J. B. Howard, Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame, *Proc. Combust. Inst.* 18 (1981) 1105-1116.
- [28] P. Minutolo, G. Rusciano, L. A. Sgro, G. Pesce, A. Sasso, A. D'Anna, Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) of particles produced in premixed flame across soot threshold, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 649-657.
- [29] X. Zhong, J. W. Bozzelli, Thermochemical and Kinetic Analysis of the H, OH, HO<sub>2</sub>, O, and O<sub>2</sub> Association Reactions with Cyclopentadienyl Radical, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 3537-3555.
- [30] A. Ristori, P. Dagaut, A. El Bakali, G. Pengloan, M. Cathonnet, Benzene Oxidation: Experimental Results in a JDR and Comprehensive Kinetic Modeling in JSR, Shock-Tube and Flame, *Combust. Sci. Technol.* 167 (2001) 223-256.
- [31] Y. Wang, A. Raj, S. H. Chung, A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames, *Combustion and Flame*, 160 (2013) 1667-1676.
- [32] Y. Wang, A. Raj, S. H. Chung, Soot modeling of counterflow diffusion flames of ethylene-based binary mixture fuels, *Combustion and Flame*, 162 (2015) 586-596.

## 第 6 章 PAH 生成経路の温度および酸素付加による変化

### 6.1 第 6 章の目的

第 5 章ではガスクロマトグラフィを用いた PAH の質量濃度の測定を行い、無酸素条件で生成された PAH の内ではビフェニルの質量濃度がナフタレンの質量濃度よりも高いが、酸素の付加によってナフタレンの質量濃度がビフェニルの質量濃度よりも高くなることを明らかにした。言い換えれば、1 環から 2 環へ PAH が多環化する初期段階の主要な反応経路が酸素の有無によって替わると考えられた。そこで第 6 章では、CHEMKIN を用いた素反応計算を行い、PAH が多環化する主要な反応経路や各素反応への温度および酸素の影響を明らかにすることを目的とする。具体的には、第 5 章で選定した Model-E (KAUST PAH model 2) の化学反応モデルを用いて数値解析を行い、各素反応の化学反応速度と濃度から各化学種の生成率 (Rate of production: *ROP*) を求める。そして、数値計算によって得られた生成率を用いて代表的な PAH (ビフェニル、ナフタレン、フェナントレン、ピレン) の生成経路を明らかにし、PAH の生成に及ぼす温度および酸素の影響を考察する。なお、第 5 章までは数値計算関連のデータには例外があるものの、化学種の質量濃度を基準に実験データを整理して説明してきた。しかし、第 6 章では化学反応の解析が中心となるため、それぞれの化学種のモル濃度基準で計算結果を解析することにする。

### 6.2 反応経路の推定方法

#### 6.2.1 PAH の反応量と残存する PAH の濃度の関係

図 6.1 はベンゼンからの Soot 生成経路の概念図を示している。図中の化学種を示した四角の枠の太さは残存する PAH のモル濃度を表していて、枠が太いほど残存するモル濃度が高く、枠が細いほど残存するモル濃度が低いことを示している。化学反応の進行は、化学反応速度と化学種のモル濃度によって定まる。そこで、化学反応速度とモル濃度から反応率を求め、それに反応時間を乗じれば、各化学種の反応量を得ることが可能である。図 6.1 の矢印は反応物から生成物への反応量を表していて、

$$\text{Reaction arrow} = \text{reaction rate} \times \text{concentration} \times \text{time} \quad (6.1)$$

によって得られる。矢印が太いほど反応量が多く、矢印が細いほど反応量が少ないこと

を示している.

ベンゼンは熱分解によってベンゼンよりも炭素数の少ない炭化水素へと分解されるほか、酸素が存在する場合は酸化反応によって CO や CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O を生成する. 図 6.1 に示すように, ベンゼンは重合することで多種多様の 2 環の PAH (2-ring-PAH(*i*)) を生成する. これらの 2 環の PAH はさらに多環化することで, 多種多様の 3 環の PAH (3-ring-PAH(*i*)) および 4 環の PAH (4-ring-PAH(*i*)) へと成長し, 最終的に Soot を生成する.

図 6.1 の 2-ring-PAH(1) はモル濃度が高く, ベンゼンからの反応量も多い. この 2-ring-PAH(1) は 3-ring-PAH(1) と (2) および (3) を生成するが, いずれも反応量が少ない. つまり, 2-ring-PAH(1) はほとんど消費されずに残存しているのでモル濃度が高くなった PAH である. 言い換えれば第 3 章の式(3.1)での  $P_1$  に相当し, このようにほとんど消費されない 2-ring-PAH(1) は準安定の中間体であると言える. さらに, 2-ring-PAH(1) は残存するモル濃度は高いが, 3-ring-PAH へと成長する量が少ないことから, Soot 生成経路にはほとんど寄与しない PAH であると言える. また 2-ring-PAH(3) は, 反応量が少なくかつモル濃度も低いいため, この PAH も Soot の生成経路にはほとんど寄与していないと言える.

2-ring-PAH(4) はモル濃度が低い, ベンゼンからの反応量が多い. また, 2-ring-PAH(4) から 3-ring-PAH(3) への反応量も多く, 3-ring-PAH(3) を多量に生成している PAH である. 2-ring-PAH(4) のモル濃度が低くなる原因は, 生成された 2-ring-PAH(4) が 3-ring-PAH(3) へとすみやかに成長するために消費されるからである. よって, 2-ring-PAH(4) は不安定な中間体であると言える. 3-ring-PAH(3) はモル濃度が高く, 4-ring-PAH(2) への反応量も多い. 3-ring-PAH(3) は主に 2-ring-PAH(4) から生成されていることから, 2-ring-PAH(4) のようにモル濃度が低い場合であっても, 反応量が多い PAH は Soot 生成経路に寄与すると考えられる.

2-ring-PAH(2) と 3-ring-PAH(2) および 4-ring-PAH(2) はモル濃度が高く, 反応量も多い. したがって, 経路 1 (Benzene → 2-ring-PAH(2) → 3-ring-PAH(2) → 4-ring-PAH(2) → Soot) は Soot の主要な生成経路であると考えられる. また, 前述した 2-ring-PAH(4) を経由する経路である経路 2 (Benzene → 2-ring-PAH(4) → 3-ring-PAH(3) → 4-ring-

PAH(2)→Soot) および経路 3 (Benzene→2-ring-PAH(4)→3-ring-PAH(4)→4-ring-PAH(4)→Soot) についても Soot の主要な生成経路であると考えられる。これらの反応経路の中で、2-ring-PAH(2)および2-ring-PAH(4)は Soot 生成に寄与する3環の PAH を生成する PAH であることから、これらの PAH は Soot 生成経路の中での主要な PAH であると言える。

反応経路の数値解析を行う場合、PAH は反応系の中間生成物であるため、実験や数値計算で示された各化学種濃度、言い換えれば反応場に残存した PAH の濃度だけで反応経路を推定することは難しい。しかし数値解析では、化学種の濃度だけでなくその化学種の素反応そのものを解析しているので、化学反応速度とモル濃度および反応の継続時間から得られる反応量を用いれば、PAH の生成経路について量的な推定を行うことができる。

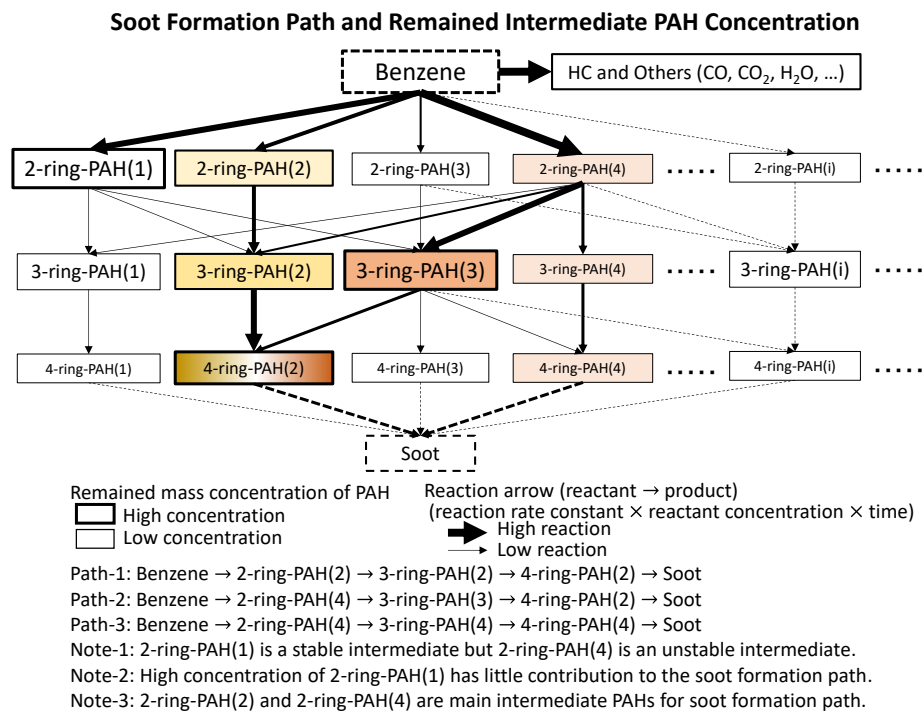


Figure 6.1 Soot formation path and remained intermediate PAH concentration.

## 6.2.2 反応計算

Model-E (KAUST PAH model 2) は 202 の化学種と 1351 の素反応からなるモデルである。このモデルの素反応の中から、ベンゼンおよび PAH の生成および消費に関わる主要な素反応を抽出して表 6.1 に示す。なお、反応式の“=”は反応の可逆性を示し、“=>”や“<=”は不可逆性を示す。

このモデルでは略式記号が用いられ、表 6.1 において芳香族炭化水素は“A”を用いて表されている。略式記号の添え字は芳香族環の数を示していて、単環の芳香族炭化水素であるベンゼンは  $A_1$  であり、2 環のナフタレンは  $A_2$ 、3 環のフェナントレンは  $A_3$ 、4 環のピレンは  $A_4$  である。さらに、2 環の PAH であるビフェニルは  $P_2$  で表されている。また、“-”記号が付いている化学種は H が引き抜かれた化学種を表していて、例えばベンゼンから H が引き抜かれたフェニルは  $A_1^-$  で表されている。それぞれ式には図中の左端に示した固有の番号が付与されているので、反応式の記述についてはこの番号（例えば R298）を用いて行うことにする。

第 2 章の式 (2.9) に示したように、化学反応速度は温度に依存する。数値計算では、表 6.1 に示した温度乗数  $n$  の正負によって各素反応の温度依存性が変化する。温度乗数  $n$  が正の素反応は高温で反応速度が増加するが、温度乗数  $n$  が負の素反応は高温で反応速度が低下する。

実験と条件を合わせるため、PFR モデルの寸法や混合気の流量条件、圧力および温度分布については第 5 章 6 節に示した計算条件と同様にして数値計算を行った。また、数値計算での反応開始時刻の取り扱いも第 5 章 6 節と同様であり、初期ベンゼン濃度が 0.00005 %減少した時点を反応開始の時刻 0 sec と仮定した。さらに、混合気の初期入力条件についても第 5 章と同様（表 2.7）である。計算を行った当量比は  $\varphi = \infty$  ( $DR = 53$ ) と  $\varphi = 2.8$  ( $DR = 14$ ) である。

Table 6.1 Reaction scheme.

No.	Reactions	$k=AT^n \exp(-E/RT)$		
		$A$	$n$	$E$
298	$C_3H_3+C_3H_3 \Rightarrow A_1$	2.00E+12	0.0	0.0
458	$n-C_4H_5+C_2H_2=A_1+H$	1.60E+16	-1.3	5400.0
472	$C_4H_5-2+C_2H_2=A_1+H$	5.00E+14	0.0	25000.0
688	$A_1+OH=A_1-+H_2O$	3.98E+05	2.3	1058.0
689	$A_1+O=c-C_5H_5+HCO$	1.39E+13	0.0	4530.0
690	$A_1-+H_2=A_1+H$	5.71E+04	2.4	6273.0
707	$A_1OH+A_1-=C_6H_5O+A_1$	4.91E+12	0.0	4400.0
740	$A_1+O=C_6H_5O+H$	1.39E+13	0.0	4910.0
759	$C_6H_5CH_3+H=A_1+CH_3$	1.93E+06	2.2	4163.0
760	$A_1-+HO_2=A_1+O_2$	1.00E+12	0.0	0.0
761	$A_1+OH=A_1OH+H$	1.30E+13	0.0	10600.0
762	$A_1-+H(+M)=A_1(+M)$	1.00E+14	0.0	0.0
772	$A_1-+CH_4=A_1+CH_3$	3.89E-03	4.6	5256.0
784	$A_1+C_2H=A_1C_2H+H$	5.00E+13	0.0	0.0
794	$A_1+C_2H_3=A_1C_2H_3+H$	7.90E+11	0.0	6400.0
827	$n-A_1C_2H_2+C_2H_2 \Rightarrow A_2+H$	3.80E+07	1.6	4438.3
828	$A_2+OH=A_2-1+H_2O$	1.60E+08	1.4	1450.0
829	$A_2+OH=A_2-2+H_2O$	1.60E+08	1.4	1450.0
830	$A_2-1+H(+M)=A_2(+M)$	1.00E+14	0.0	0.0
831	$A_2-2+H(+M)=A_2(+M)$	1.00E+14	0.0	0.0
833	$A_2+C_2H=A_2C_2HA+H$	5.00E+13	0.0	0.0
834	$A_2+C_2H=A_2C_2HB+H$	5.00E+13	0.0	0.0
854	$A_3+OH=A_3-1+H_2O$	1.60E+08	1.4	1450.0
855	$A_3+OH=A_3-4+H_2O$	1.60E+08	1.4	1450.0
856	$A_3-1+H(+M)=A_3(+M)$	1.00E+14	0.0	0.0
857	$A_3-4+H(+M)=A_3(+M)$	1.00E+14	0.0	0.0
859	$A_1-+C_4H_4 \Rightarrow A_2+H$	1.26E+04	2.6	1649.2
860	$A_2-1+C_4H_4 \Rightarrow A_3+H$	1.26E+04	2.6	1649.2
861	$A_2-2+C_4H_4 \Rightarrow A_3+H$	1.26E+04	2.6	1649.2
867	$A_1C_2H^*+A_1 \Rightarrow A_3+H$	8.60E+00	3.1	5148.0

No.	Reactions	$k = AT^n \exp(-E/RT)$		
		$A$	$n$	$E$
868	A1-+A1C2H=>A3+H	1.40E+01	3.1	5451.0
869	A1-+A1C2H=>A3+H	4.81E+01	3.1	7302.2
870	A3+C2H=A3C2H+H	5.00E+13	0.0	0.0
873	A3-4+C2H2=>A4+H	1.28E+06	2.0	1931.2
875	A3C2H+H=A4+H	3.18E+09	1.2	4580.0
876	A3C2H2=A4+H	1.91E+09	1.1	1629.0
877	A4+OH=A4-1+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
878	A4-1+H=A4	1.00E+14	0.0	0.0
879	A4+OH=A4-2+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
880	A4-2+H=A4	1.00E+14	0.0	0.0
881	A4+OH=A4-4+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
882	A4-4+H=A4	1.00E+14	0.0	0.0
883	A1+A1-=P2+H	1.10E+23	-2.9	15890.0
884	A1+A1-=P2-H	3.70E+32	-6.7	9870.0
885	P2-H=P2+H	3.80E+37	-8.0	27880.0
886	A1-+A1-=P2	2.00E+19	-2.0	2900.0
888	P2=P2-+H	1.10E+25	-2.7	114270.0
889	P2+OH=P2-+H2O	1.60E+08	1.4	1450.0
890	P2-+C2H2=>A3+H	2.60E+04	2.5	5644.4
919	A2+O=>CH2CO+A1C2H	2.20E+13	0.0	4530.0
944	A1C2H*+C2H4=>A2+H	3.62E+28	-4.2	23864.7
945	A1+O=A1OH	1.11E+13	0.0	4531.6
946	A1+O=A1-+OH	4.00E+13	0.0	14698.9
948	A1-+C2H4=A1+C2H3	9.44E-03	4.5	4469.4
959	A2+A1-=>FLTN+H+H2	6.37E+11	0.0	2167.8
961	A2+C2H3=A2C2H2B+H2	7.20E+17	-1.4	15757.6
963	A2+O=A2OH	1.83E+13	0.0	4529.2
965	A2=A2-2+H	8.60E+60	-12.5	148076.0
982	A2CH3+H=A2+CH3	3.85E+06	2.2	4163.5
1013	A2-1+A1=>FLTN+H+H2	9.55E+11	0.0	2167.8



No.	Reactions	$k = AT^n \exp(-E/RT)$		
		$A$	$n$	$E$
1026	A3=A3-1+H	4.30E+60	-12.5	148076.0
1054	C6H5CH2+C2H2=C9H8+H	3.16E+04	2.5	11061.2
1055	C6H5CH2=c-C5H5+C2H2	2.00E+14	0.0	70000.0
1071	c-C5H5+c-C5H5=>A2+2H	6.39E+29	-4.0	35205.5
1072	C9H7+c-C5H5=>A3+2H	6.39E+29	-4.0	35205.5
1112	A1-+n-C4H3=A2	1.51E+75	-17.9	39600.0
1125	A1+C3H3=C9H8+H	6.26E+09	2.6	56500.0
1130	C10H9+H=A2+H2	1.00E+13	0.0	0.0
1134	C14H12=A3+H2	2.50E+15	0.0	84700.0
1144	A2C2HA*+C4H4=>A4+H	3.30E+33	-5.7	12750.0
1145	C6H5CH2+C9H7=>A4+H2+H2	2.00E+12	0.0	2000.0
1146	A2CH2+C3H3=>A3+H+H	1.51E+75	-17.8	39600.0
1147	A2CH3+C3H2=>A3+2H	1.51E+75	-17.8	39600.0
1152	C9H7+C9H7=>A4+C2H2+H2	6.39E+29	-4.0	35205.5
1159	A1C2H*+A1C2H=>A4+H	8.51E+11	0.0	3986.0
1160	C5H4CH2=A1	1.45E+45	-8.9	97002.9
1168	A2+CH3=>A2-2+CH4	2.95E+00	3.9	11463.0
1169	A2-2+CH4=>A2+CH3	3.94E-01	4.2	4145.0
1172	A3+CH3=>A3-1+CH4	1.47E+00	3.9	11463.0
1173	A3-1+CH4=>A3+CH3	3.94E-01	4.2	4145.0
1179	A4-4+CH4=>A4+CH3	4.48E-02	4.2	4277.0
1180	A1+C3H3=>A1-+AC3H4	2.27E+01	3.5	24065.0
1196	A2+H=>A2-1+H2	2.45E+08	1.9	9829.5
1197	A2-1+H2=>A2+H	4.90E+04	2.5	2926.4
1198	A2+H=>A2-2+H2	2.11E+08	1.9	9455.6
1199	A2-2+H2=>A2+H	5.06E+04	2.5	2747.1
1200	A3+H=>A3-4+H2	6.12E+07	1.9	9824.5
1201	A3-4+H2=>A3+H	2.96E+04	2.5	4751.6
1202	A3+H=>A3-1+H2	1.05E+08	1.9	9455.6
1203	A3-1+H2=>A3+H	5.06E+04	2.5	2747.1

No.	Reactions	$k = AT^n \exp(-E/RT)$		
		$A$	$n$	$E$
1204	A4+H=>A4-1+H2	4.90E+08	1.9	9829.5
1205	A4-1+H2=>A4+H	4.90E+04	2.5	2926.4
1206	A4+H=>A4-2+H2	4.90E+08	1.9	9829.5
1207	A4-2+H2=>A4+H	4.90E+04	2.5	2926.4
1208	A4+H=>A4-4+H2	4.90E+08	1.9	9829.5
1209	A4-4+H2=>A4+H	4.90E+04	2.5	2926.4
1210	P2+H=>P2-+H2	1.61E+08	1.9	9897.6
1211	P2-+H2=>P2+H	2.46E+04	2.5	3682.2
1212	P2+CH3=>P2-+CH4	1.49E-01	4.0	11934.1
1213	P2-+CH4=>P2+CH3	1.27E-02	4.3	5108.7
1214	P2+C3H3=>P2-+AC3H4	3.32E+00	3.6	24292.0
1215	P2-+AC3H4=>P2+C3H3	3.60E-01	3.8	1619.8
1216	C9H8+H=>C9H7+H2	7.61E+07	1.8	-126.5

A<sub>1</sub>: Benzene, A<sub>1</sub><sup>-</sup>: Phenyl, A<sub>2</sub>: Naphthalene, A<sub>3</sub>: Phenanthrene, A<sub>4</sub>: Pyrene, P<sub>2</sub>: Biphenyl, FLTN:

Fluoranthene (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)

$A$  units: mole-cm<sup>3</sup>-sec

$E$  units: cal/mole

### 6.2.3 生成率

#### (1) 反応式

反応式  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, I$ ) における化学種  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, K$ ) の一般化された反応の形式は

$$\sum_{k=1}^K v'_{ki} \chi_k \leftrightarrow \sum_{k=1}^K v''_{ki} \chi_k \quad (6.2)$$

である。ここで、 $\chi_k$  は  $k$  番目の種の化学記号であり、 $v'_{ki}$  は  $i$  番目の反応における  $k$  番目の反応物の化学量論係数、 $v''_{ki}$  は  $i$  番目の反応における  $k$  番目の生成物の化学量論係数である。反応例としては、2種類の反応物が反応することで別の2種類の生成物を生じる

(例：R458) 場合



や、1種類の反応物どうしが反応して別の生成物になる (例：R298) 場合



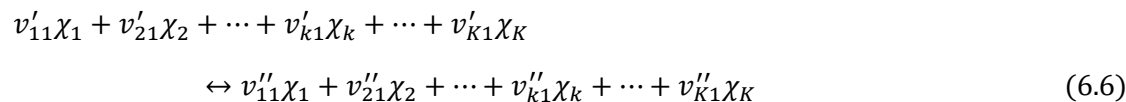
がある。後者の場合、反応物 $\chi_3$ の化学量論係数は2、生成物 $\chi_k$ の化学量論係数は1である。

一般化された反応  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, I$ ) の詳細形式は、

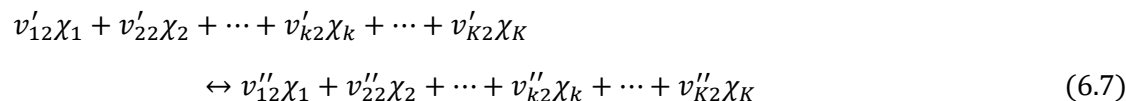
$$v'_{1i}\chi_1 + v'_{2i}\chi_2 + \dots + v'_{ki}\chi_k + \dots + v'_{Ki}\chi_K \\ \leftrightarrow v''_{1i}\chi_1 + v''_{2i}\chi_2 + \dots + v''_{ki}\chi_k + \dots + v''_{Ki}\chi_K \quad (6.5)$$

である。そして、反応1から  $I$  までの全ての反応は次のようになる。

Reaction 1



Reaction 2



.....

Reaction  $i$

$$\begin{aligned}
&v'_{1i}\chi_1 + v'_{2i}\chi_2 + \cdots + v'_{ki}\chi_k + \cdots + v'_{Ki}\chi_K \\
&\quad \Leftrightarrow v''_{1i}\chi_1 + v''_{2i}\chi_2 + \cdots + v''_{ki}\chi_k + \cdots + v''_{Ki}\chi_K
\end{aligned} \tag{6.8}$$

.....

Reaction  $I$

$$\begin{aligned}
&v'_{1I}\chi_1 + v'_{2I}\chi_2 + \cdots + v'_{kI}\chi_k + \cdots + v'_{KI}\chi_K \\
&\quad \Leftrightarrow v''_{1I}\chi_1 + v''_{2I}\chi_2 + \cdots + v''_{kI}\chi_k + \cdots + v''_{KI}\chi_K
\end{aligned} \tag{6.9}$$

(2) 生成率と生成量

反応  $i$  の反応速度変数  $q_i$  mole/(cm<sup>3</sup> · sec) は

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v''_{ki}} \tag{6.10}$$

により得られる。ここで、 $k_{fi}$  は  $i$  番目の反応の正反応の反応速度定数、 $k_{ri}$  は  $i$  番目の反応の逆反応の反応速度定数、 $X_k$  は化学種  $k$  のモル分率である。一般化された反応式 (式 6.5) では全ての反応物や生成物を含めた形式になっている。実際の反応式において式の中に現れない化学種については  $v'_{ki}$  や  $v''_{ki}$  の値が 0 となるため、反応速度変数  $q_i$  の計算には影響を及ぼさない。

$i$  番目の反応における  $k$  番目の化学種の正味化学量論係数  $v_{ki}$  は、反応種の化学量論係数  $v'_{ki}$  と、生成種の化学量論係数  $v''_{ki}$  から

$$v_{ki} = v''_{ki} - v'_{ki} \tag{6.11}$$

により得られる。そして、 $i$  番目の反応による  $k$  番目の化学種の生成率 (Rate of Production:  $ROP$ )  $\dot{\omega}_{ki}$  mole/(cm<sup>3</sup> · sec) は、

$$\dot{\omega}_{ki} = C_{ki} = v_{ki}q_i = ROP_{ki} \tag{6.12}$$

により得られる。なお、 $k$  番目の化学種が反応物の場合  $\dot{\omega}_{ki}$  は負であり、生成物の場合は正である。 $k$  番目の化学種の反応全体 (反応 1 番目から  $I$  番目までの全ての反応) の生成率は

$$\dot{\omega}_k = P_k = \sum_{i=1}^I C_{ki} = \sum_{i=1}^I v_{ki}q_i = ROP_k \tag{6.13}$$

により得られる。前述したように、反応式に現れない化学種については  $v'_{ki}$  や  $v''_{ki}$  の値が

0 となるため、反応速度変数  $q_i$  の計算には影響を及ぼさない。生成率  $\dot{\omega}_{ki}$  についても、反応式に現れない化学種については  $v'_{ki}$  や  $v''_{ki}$  の値が 0 となるため、計算に影響はない。ここで、 $\omega$ 、 $C$ 、 $P$  は反応計算において反応速度、濃度、生成物を示す一般的な変数であり、一般的な計算コードに合わせるためにここでもその変数を併記している。

各化学種の濃度は反応の進行によって変化し、時間の経過に伴って増減する値である。したがって、前述した生成率 ( $ROP$ ) は単位時間を基準とした仮想の瞬時の反応量 (反応量の時間微分) である。化学種  $k$  の反応式  $i$  による生成量は式 (6.12) の時間積分により式 (6.14) の  $TIOP_{ki}$  (Time integration of product) から、また全体の生成量  $OTIOP_k$  (Overall time integration of product) は式 (6.15) から求めることができる。

$$TIOP_{ki} = \int_0^{\infty} v_{ki} q_i dt \quad (6.14)$$

$$OTIOP_k = \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i dt \quad (6.15)$$

なお、 $TIOP_{ki}$  および  $OTIOP_k$  の単位は  $\text{mole}/\text{cm}^3$  である。したがって、図 6.1 に示した反応の概念図の矢印の太さは、生成率を反応の初期から完了まで時間積分した値であり、式 (6.1) は総反応量を表していて式 (6.15) に相当する。また、式 (6.15) の  $OTIOP_k$  を PAH の環数ごとのグループに分けて積算してグループごとの積算生成量を求めることもできる。さらに生成量だけでなく、そのグループから消費される消費量も同様に求めて求めることができる。積算した生成量から積算した消費量を差し引いた結果が、反応後に残存している濃度に相当していて、第 5 章 5 節で求めている総質量濃度はこれに対応している。

数値解析では初期の混合気全体で 1 モルとなるように規格化され計算が行われるが、本研究での数値計算では初期の混合気を窒素によって希釈している (表 2.7)。初期の混合気を希釈すると、当量比条件によって各化学種の濃度の絶対値に差が生じる。したがって、初期混合気を希釈した場合は、異なる当量比条件での  $ROP$  の絶対値の比較を行うことができない。しかし希釈率や当量比条件が同じ場合では、温度条件が異なっても  $ROP$  の絶対値の比較を行うことが可能である。

### 6.3 ベンゼン-窒素混合気の熱分解に伴う PAH の生成経路

#### 6.3.1 無酸素条件における反応経過時間と PAH の生成率

第 3 章および第 5 章に示したように、温度条件や滞留時間は反応の進行度合いに影響する。反応流動管での計測では、反応流動管内の滞留時間が 2 sec 以降で反応がほぼ完結していて、滞留時間の考慮の必要がないと考えた結果をもとにベンゼンの熱分解や PAH の生成の検討を行った。数値計算では計算の時間ステップごとに各化学種のモル濃度や生成率を得ることが可能である。そこで、数値計算では反応の初期段階と後期段階を次のように分けた。

##### 反応初期段階

- ・ベンゼンの消費率がピークを示したのち、消費率が鈍化するまで
- または
- ・ベンゼンの濃度の減少が 3 環以上の PAH の生成より顕著な時期

##### 反応後期段階

- ・初期段階以降で、ベンゼンが初期濃度に対して 80 %消費される時点まで
- または
- ・ベンゼンの濃度の減少より 3 環以上の PAH の生成が顕著な時期

ベンゼンは最終的に熱分解され、経過時間を無限大とすれば濃度がほぼゼロとなる平衡状態に達するはずである。しかし理論的な反応終了時点の値は、計算時間が長くなるため、実験も難しくまた現実の現象としても非現実的であるため、具体的に求めることは難しい。そこで、ここでは 80 %消費時点を反応終了時点とした。また、後述する反応後期段階の反応については、この 80 %消費時点の反応で代表させた。なお、この 80 %という設定は第 3 章の 3.3 項で設定した実験上の滞留時間とも一致している

第 3 章および第 5 章では、滞留時間 2 sec 以前でベンゼンの熱分解が急激に進行し、2 sec 以降では平衡状態（最終値）に近いことを明らかにした。これらの実験結果から、PAH の生成は反応の初期段階で進行していて、反応の初期段階において PAH の生成率が高い素反応が、PAH 生成の主要な反応であると考えられる。しかし、各化学種の濃度は時間の経過に伴って変化するため、各成分の化学反応速度と濃度から得られる生成率（*ROP*）は時間の経過に伴って変化する。そこで、時間ステップごとに各 PAH の

*ROP* を出力し、*ROP* に対する滞留時間（反応経過時間）の影響を明らかにする。

Model-E (KAUST PAH model 2) の化学反応モデルを用いて数値解析を行い、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フェナントレンおよびピレンについて *ROP* の計算を行った。数値計算によって得られたベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フェナントレン、ピレンの濃度および *ROP* を図 6.2 に示す。図の左軸は代表的な反応式に対応する *ROP*、右軸は対象とする化学種のモル濃度で初期ベンゼンのモル濃度を用いて規格化してある。この規格化された無次元の比モル濃度のことを以下では単にモル濃度と称するが、これは反応混合気中のモル分率ではない。計算条件の当量比は  $\varphi = \infty$  ( $DR = 53$ ) であり、加熱炉温度は  $T_f = 1,338$  K である。

図 6.2 の 1 段目は PFR モデル内の混合気の温度履歴であり、2 段目以降が各化学種（ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フェナントレン、ピレン）を初期のベンゼンで規格化したモル濃度と *ROP* である。図 6.2 の *ROP* は、縦軸に示した対象とする化学種の増減を基準とした値を示している。*ROP* の値は混合気中の実モル濃度と反応速度変数を用いて式 (6.12) から求めている。例えば、ベンゼンを反応物かつビフェニルを生成物とした R883 の場合、反応物のベンゼンは減少するため *ROP* は負の値、すなわち負の生成率として示される。一方ビフェニル対象とする化学種の評価のグラフでは、生成物であるビフェニルは増加するため *ROP* は正の値、すなわち正の生成率として示されている。R883 においては、ベンゼンの生成率のピークは  $-1.42 \times 10^{-7}$  mole/(cm<sup>3</sup>・sec) であり、ビフェニルの生成率のピークは  $1.42 \times 10^{-7}$  mole/(cm<sup>3</sup>・sec) である。したがって、ベンゼンの負の生成率と同じ値の正の生成率として、ビフェニルを対象化学種とするグラフに表現されている。

*ROP* の計算結果については、反応開始後、生成物の正の生成率と負の生成率（減少率）の絶対値が大きい反応を上から順に 10 個選択し、素反応ごとの生成物の生成率を示した。図 6.2 に示す *ROP* は、前述した式 (6.12) によって得られた結果に対応している。そして、図 6.2 に示す *ROP* の正および負を含めた和が式 (6.13) の値であり、この値を時間積分した値が式(6.15)の  $OTIOP_i$  や図 6.1 の矢印に相当する。なお、式 (6.13) の値を計算することは可能であるがここでは求めている。以下に図 6.2 の数値計算で明らかになった結果を事象ごとに説明する。

### (1) ベンゼンの熱分解

図 6.2 に示すように、ベンゼンのモル濃度は加熱炉温度  $T_f = 1,338$  K よりも低い約  $1,062$  K の時点から減少しはじめる。この時点では温度が低いため、化学反応の進行が遅い。また、ベンゼンの *ROP* に大きな変化はなく、約  $1,282$  K に到達するまでの約  $0.1$  sec の間はベンゼンのモル濃度の減少がわずかである。そして、温度が  $1,282$  K よりも高くなるとベンゼンの *ROP* が急激に負の値を示し、ベンゼンのモル濃度は急激に減少した。このように、混合気が反応を開始する温度は、加熱炉の温度に関わらず低温であるが、低温のために加熱炉入口で温度が上昇している間は反応の進行が遅い。したがって、加熱炉入口での温度上昇の影響を無視した議論を行うことができる。

反応物であるベンゼンは、反応開始後約  $0.15$  sec で R690 および R883 の *ROP* が負の値のピークを示した。この結果は、ベンゼンからの H 引き抜きによるフェニルラジカルの生成反応 (R690) と、フェニルラジカルとベンゼンの反応 (R883) によってベンゼンが消費されていることを示している。他の反応によるベンゼンの消費はほとんど生じておらず、大半のベンゼンは R690 と R883 によって消費されることが分かる。

### (2) PAH の生成

ベンゼンからの生成物であるビフェニルは、反応開始後約  $0.15$  sec で R883 の *ROP* が正の値のピークを示した。この結果は、フェニルラジカルとベンゼンの反応 (R883) によって 2 環の PAH のビフェニルが生成されていることを示している。ビフェニルの生成率がピークを示す反応開始後約  $0.15$  sec では、ナフタレンの生成率は低くかつほとんど変化していない。また、ナフタレンのモル濃度もほとんど増加していない。反応開始後約  $0.2$  sec で、R859 の反応によるナフタレンの生成率がわずかに増加した。この結果から、ナフタレンは R859 の反応によって生成され始めていることが分かる。

3 環の PAH のフェナントレンは R890 の反応による生成率が高い。この R890 は、ビフェニルにアセチレンが付加することでフェナントレンを生成する反応である。したがって、ベンゼンから大量に生成されたビフェニルがフェナントレンへと成長していることが分かる。

4 環の PAH のピレンは R873 の *ROP* が正の値を示した。R873 は H が引き抜かれた



フェナントレンへのアセチレンの付加反応である。よって、フェナントレンからピレンが生成されることで多環化が進行している。

### (3) 反応の初期段階と後期段階

反応開始後 0.4 sec まではベンゼンの消費反応が急激に進行し、ベンゼンのモル濃度が減少する。また、ビフェニルの生成反応も急激に進行し、ビフェニルのモル濃度が増加する。このように、反応開始後約 0.4 sec の時点では、ベンゼンの消費および 2 環の PAH のビフェニルの生成が進行していることが分かる。一方、3 環の PAH のフェナントレンや 4 環の PAH のピレンの生成率は低くかつほとんど変化しておらず、これらの PAH のモル濃度も増加していない。

反応開始後 0.4 sec 以降では、ベンゼンおよびビフェニルの生成率とモル濃度の変化は小さくなる。一方、フェナントレンおよびピレンの生成率は反応開始後 0.4 sec 以降で徐々に変化しはじめる。フェナントレンおよびピレンのモル濃度についても 0.4 sec 以降で徐々に増加する。

反応開始後 0.4 sec 以前と以降における PAH 生成率およびモル濃度の結果は、反応の進行が、燃料のベンゼンが消費され 2 環の PAH が生成され始める初期の反応と、3 環や 4 環の PAH 生成が進行する後期の反応に分かれていることを示唆している。反応の初期段階では、ベンゼンから H の引き抜き反応が活発に生じることでフェニルラジカルが生成され、このフェニルラジカルとベンゼンが反応することで PAH の生成が開始される。これらの反応は時間の経過に伴って徐々に不活性になり、反応の後期段階では 3 環や 4 環の PAH の多環化が進行すると考えられる。言い換えれば、反応の初期段階と後期段階で PAH 生成の主要な反応が異なっていると言える。

ベンゼンの消費（負の生成率の増加）や PAH の生成（PAH の正の生成率の増加）の結果をもとに、反応を初期段階と後期段階に分ければ、図 6.2 に示した条件では反応開始後 0.4 sec 以前を反応の初期段階、0.4 sec 以降を反応の後期段階と便宜上区分することができるので、以降はこの時間区分で計算結果を説明する。

#### (4) ビフェニルとナフタレンの生成量

図 6.2 に示した生成率を時間積分することで、生成物の総量を得ることが可能である。2 環の PAH のビフェニルとナフタレンについて比較すると、*ROP* の面積比で約 3 桁の差があり、ビフェニルの総量はナフタレンよりも圧倒的に多いことが分かる。前述したように、多くの反応の生成率を式 (6.15) により時間積分することで、生成物  $k$  の反応量  $OTIOP_k$  を得ることができる。反応開始後から 2.0 sec までの間におけるビフェニルの反応量 (図に示した 10 個の素反応の生成率を合計してかつ積分した値) は  $9.43 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  であり、ナフタレンは  $6.77 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$  であった。反応量についてもビフェニルがナフタレンのよりも多いことから、無酸素条件ではビフェニルの生成量が多いことは明白である。

反応の初期段階 (反応開始後 0 sec から 0.4 sec まで) における反応量  $OTIOP_k$  は、ビフェニルが  $1.19 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$  でありナフタレンが  $6.89 \times 10^{-13} \text{ mol/cm}^3$  であった。ビフェニルの反応量がナフタレンよりも多いことから、反応の初期段階でもビフェニルの生成が多い。一方、反応の後期段階 (0.4 sec から 2.0 sec まで) におけるビフェニルの反応量は  $-2.50 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  であり、ナフタレンの反応量は  $6.70 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$  であった。ビフェニルの反応量が負の値であることから、反応の後期段階ではビフェニルを生成する反応よりも消費する反応の反応量が多いことが分かる。ビフェニルのモル濃度が 0.4 sec 付近で減少の傾向に転じているのは、反応の後期段階でビフェニルの消費反応の反応量が増加しているためである。

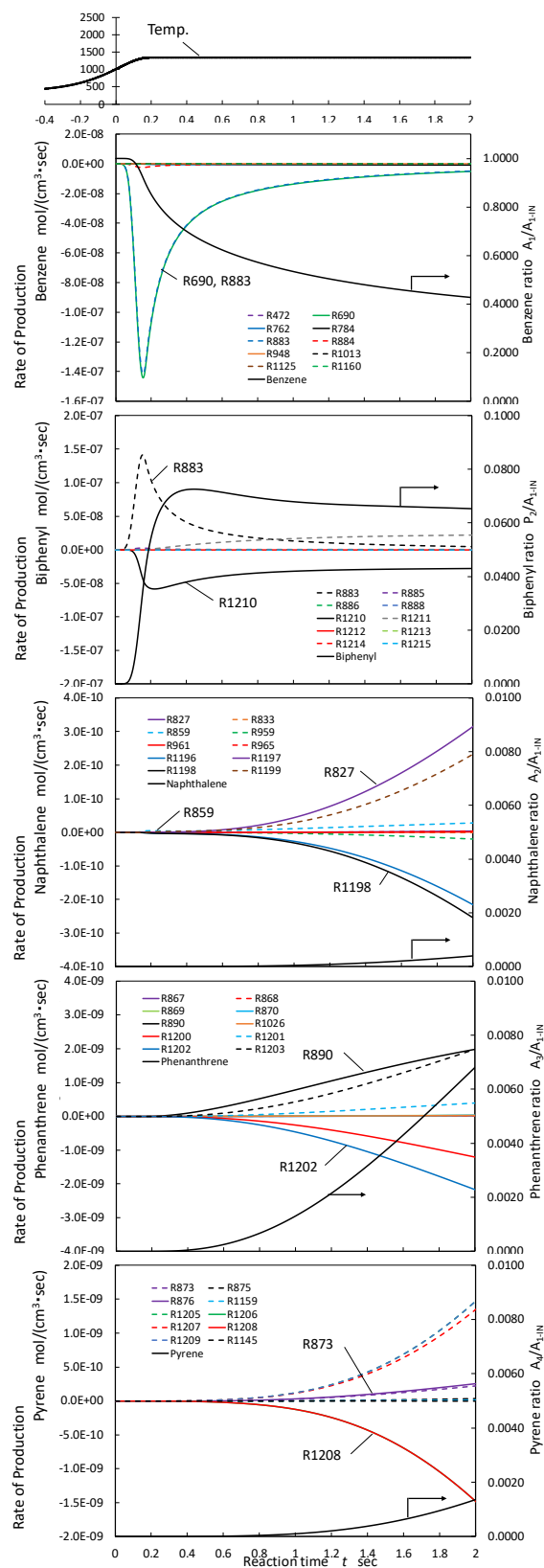


Figure 6.2 Rate of production ( $T_f = 1,338$  K,  $\varphi = \infty$ ).

### 6.3.2 無酸素条件における PAH の生成経路

#### (1) ベンゼンの熱分解経路および PAH の生成経路

本章 2 節に示したように、PAH の生成経路を推定するためには、残存する PAH のモル濃度だけでなく、化学反応速度とモル濃度から得られる PAH の生成率 ( $ROP$  mol/(cm<sup>3</sup> · sec)) を用いる必要がある。そこで、数値計算によって得られた  $ROP$  を用いて、ベンゼンの熱分解に伴う PAH の反応経路図を作成した。図 6.3 はベンゼンが初期濃度に対して 80 %消費された時点 (経過時間 18.472 sec)、つまり反応の後期段階に相当する反応経路図である。加熱炉温度は  $T_f = 1,338$  K であり当量比は  $\phi = \infty$  である。

図 6.3 の反応経路図の矢印の根元が反応物であり、矢印の先が生成物である。そして、反応経路図に示す  $ROP$  は生成物を基準とした値 (矢印の太さ) を示している。反応経路図では、反応物と生成物の間の複数の素反応を一つの矢印で表している。反応物と生成物を特定しても反応式が一つとは限らないため、生成物の正の生成率と負の生成率 (減少率) の絶対値が高い素反応を抽出し、指定した時刻における生成物の生成率の総和を矢印の太さで表している。また矢印が太いほど生成率が高く、矢印が細いほど生成率が低いことを意味している。

図 6.3 に示した反応経路図では、 $C_2H_2$  のように生成反応の矢印のみ示してあり消費反応の矢印が省略されているものも存在する。 $C_2H_2$  はベンゼンや PAH を含む様々な炭化水素と反応するため、すべての経路を示すと反応経路図が複雑になる。 $ROP$  の絶対値が高い反応を上から順に抽出した結果を示しているため主要な反応経路のみが示され、さらに  $C_2H_2$  については消費の反応の矢印が省略されている。つまり  $C_2H_2$  については反応経路図上で消費の矢印が省略されているだけであり、 $C_2H_2$  が全く消費されていないということではない。

図 6.3 に示すように、ベンゼンからは R690 および R883 の反応によってフェニルラジカルおよびビフェニルが生成されている。これは、図 6.2 に示したベンゼン消費の主要な反応である。そして、2 環 PAH のビフェニルからは H の引き抜き反応によって  $C_{12}H_9$  が生成され、R890 の反応によって 3 環の PAH のフェナントレンへと成長する。さらに、フェナントレンからは R873 の反応によって 4 環の PAH のピレンが生成され、その後も多環化が進行する。本研究で計算に用いたモデルでは、7 環のコロネンまでの

生成反応が考慮されていて、ピレンへの  $C_4H_4$  および  $C_2H_2$  の付加反応が進行することで、7環 PAH のコロネンまで PAH は成長する。

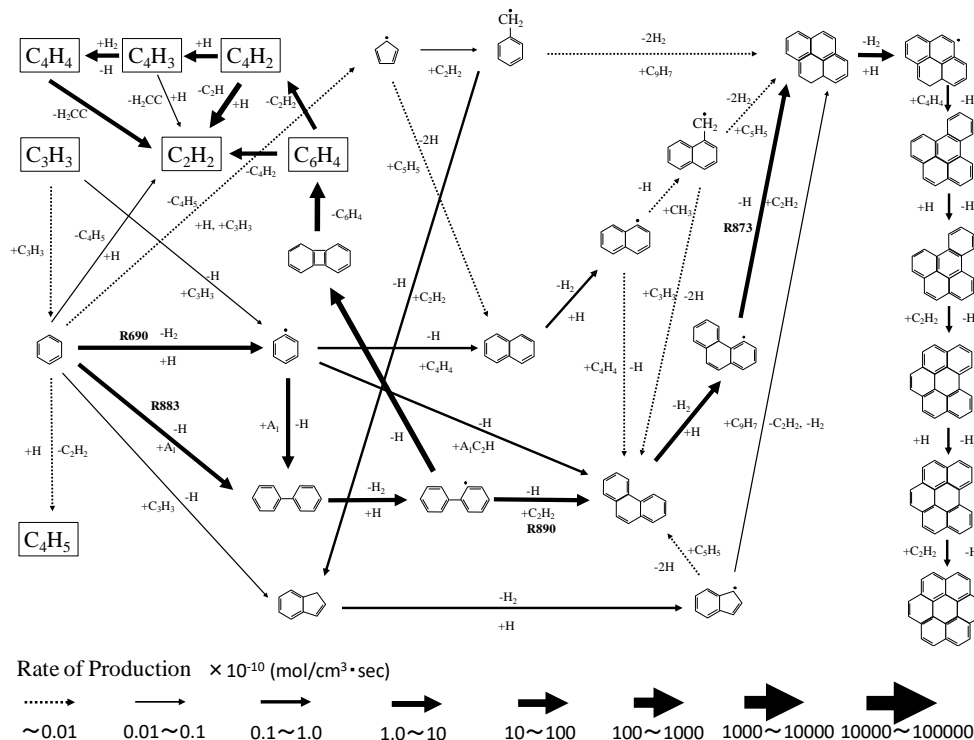


Figure 6.3 Reaction path diagram ( $T_f = 1,338$  K,  $\varphi = \infty$ ,  $t_r = 18.472$  sec).

ベンゼンは熱分解によってベンゼンよりも炭素数の少ない炭化水素へと分解される (表 6.1 の R458 や R472) が、この時点 (経過時間 18.472 sec の後期段階) ではベンゼンの熱分解反応はほとんど生じていない。本章 2 節に示したように、熱分解によって燃料のベンゼンが活発に消費されるのは反応の初期段階 (0.4 sec 以前) までであり、図 6.3 のような反応の後期段階 (18.472 sec) では PAH の多環化が進行すると考えられる。

図 6.3 の結果は反応が十分に進行した後であるため、残存するベンゼンのモル濃度が低く、ベンゼンの熱分解がほとんど生じていない。またベンゼンの分解反応や R883 には逆向きの反応によってベンゼンが生成される場合もあり、反応式における平衡濃度にベンゼンがほぼ到達しているとも考えられる。一方、2環の PAH のビフェニルから H が引き抜かれた  $C_{12}H_9$  は、さらなる H の引き抜き反応および熱分解によって、 $C_6H_4$  や  $C_2H_2$  へと分解されている。この結果は、反応後期段階において PAH の熱分解反応が進

行し、PAH よりも炭素数の少ない炭化水素を生じることを示している。

図 6.3 は反応の後期段階 (18.472 sec) の結果であるが、ベンゼンが PAH を生成する反応と PAH の多環化の反応がほぼ同程度の速さで進行していることが矢印の太さから明らかである。このことは、それぞれの化学種のモル濃度の増減は発生せず、ベンゼンからピレン等の PAH に至る反応が準定常的に進行していることを示している。

## (2) PAH 生成の主要な反応経路

本章 2 節に示したように、反応の初期段階と後期段階で PAH 生成の主要な反応が変化しているため、反応の初期段階と後期段階のそれぞれについて PAH の生成経路を示して考察を行う。前述したように、ベンゼンの消費や PAH の生成の結果をもとに、図 6.3 に示した条件では反応開始後 0.4 sec 以前を反応の初期段階、0.4 sec 以降を反応の後期段階と区分することができるため、ここではこの時間区分で計算結果を説明する。

図 6.3 に示した反応経路の中から、ピレンまでの PAH 生成に関する主要な生成経路を図 6.4 に示す。図 6.4 の左図は反応の初期段階での経路であり、ベンゼンの *ROP* が負のピークを示した時点 (0.153 sec) での反応経路図である。右図は反応後期における経路であり、ベンゼンが 80 %消費された時点 (18.472 sec) での反応経路図である。なお、図 6.4 の右図は図 6.3 と同じ時刻であり、図 6.3 の反応経路図を簡略して示したものである。図 6.3 と同様に、図の矢印の太さは *ROP* の大きさを示す。

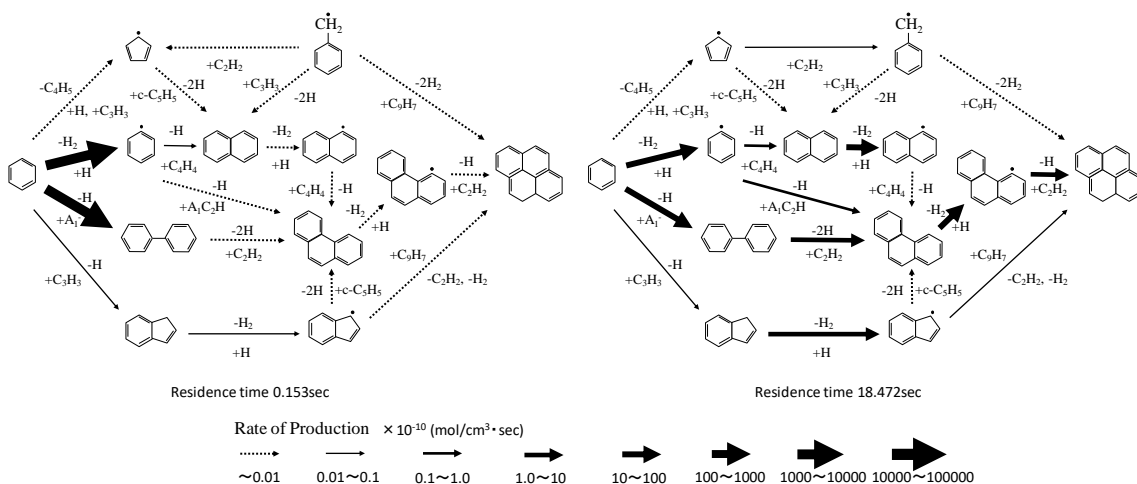


Figure 6.4 Reaction path diagram ( $T_f = 1,338$  K,  $\phi = \infty$ ).

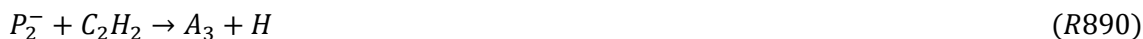
### (3) 初期段階での PAH 生成経路

反応の初期段階 (図 6.4 の左図) では、ベンゼンからフェニルラジカルおよびビフェニルが生成される。ベンゼンからの  $C_5H_5$  (シクロペンタジエニル) や  $C_9H_8$  (インデン) の生成率は  $0.01 \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{sec})$  以下であり、これらの炭化水素はほとんど生成されていない。 $C_5H_5$  や  $C_9H_8$  の生成には  $C_3H_3$  が必要であるが、無酸素条件ではベンゼンからの H 引き抜き反応 (R690) に比べてベンゼン環が分解 (開裂) する反応が生じにくく、 $C_3H_3$  がほとんど生成されなかったことで  $C_5H_5$  や  $C_9H_8$  の生成率が低くなったと考えられる。また、反応の初期段階では 3 環や 4 環の PAH の生成率は  $0.01 \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{sec})$  以下であり、ほとんど生成されていないことが分かる。

### (4) 後期段階での PAH 生成経路

反応の後期段階 (図 6.4 の右図) では、ベンゼンとフェニルラジカルの反応 (R883) によって 2 環の PAH のビフェニルが生成されている。また、ベンゼンからの H の引き抜き反応 (R690) によって生成されたフェニルラジカルからは、 $C_4H_4$  との反応 (R859) によって 2 環 PAH のナフタレンが生成されている。つまり反応が進行すると、反応の初期段階 (左図) よりも 3 環や 4 環の PAH の生成率が増加している。

反応の後期段階 (図 6.4 の右図) における反応経路図から、ベンゼンはビフェニルへと成長し、その後フェナントレンやピレンへと多環化していることが分かる。無酸素条件における PAH の主要な成長反応は、



の経路である。この経路ではベンゼンにフェニルラジカルが付加した後に、アセチレンが付加することで PAH が成長 [1] している。これは第 1 章 4 節に示した Frenklach らおよび Shukla らが示した PAH の成長経路である。したがって数値計算によって得られた反応経路図から、Frenklach らや Shukla らが示したビフェニルの生成経路は、無酸素条件で主要となる PAH 生成経路であることが明らかになった。

## (5) PAH の多環化

アセチレン付加反応の他にも、PAH が多環化する反応としてメチル付加反応[2][3]が知られている。Hansen ら[4]は、ベンゼンよりも大きな化学種に対してはアセチレン付加反応が重要であるが、ベンゼンよりも炭素数の少ない化学種に対してはメチル付加反応が重要であることを示している。本研究の数値計算によって得られた R883 と R890 および R873 の PAH 生成経路は、Hansen らの結果を支持する結果となった。このように、無酸素条件では単環の芳香族炭化水素が 2 環のビフェニルを生成し、ビフェニルにアセチレンが付加することで PAH の多環化が進行する。

Shukla ら[1][5-8]は、1,300 K 以下の温度領域において第 1 章の図 1.38 に示した PAC メカニズムが進行すると、テルフェニル ( $C_{18}H_{14}$ ) やトリフェニレン ( $C_{18}H_{12}$ ) が生成されることを示している。これらの PAH はさらに多環化が進行することでより炭素数の大きな PAH へ成長するとされているが、KAUST PAH model 2 にはテルフェニルやトリフェニレンの反応式が含まれておらず、PAC メカニズムによる PAH の成長経路は考慮されていない。しかし、KAUST PAH model 2 を用いた数値計算結果では、低温でのベンゼンの熱分解によって大量のフェニルラジカルが生じた。したがって、実際の低温でのベンゼンの熱分解では PAC メカニズムによる PAH の多環化が進んでいる可能性がある。

## (6) 無酸素条件でのビフェニルとナフタレンの生成経路

数値計算によって得られた反応後期段階における反応経路図 (図 6.4) の結果では、ビフェニルはベンゼンとフェニルラジカルの反応 (R883) によって多量に生成されている。一方、ビフェニルはフェナントレンを生成する反応 (R890) によって消費されている。このように生成および消費の両方の反応が進行していることから、ビフェニルは PAH の多環化に寄与する PAH であると考えられる。

ナフタレンはフェニルラジカルと  $C_4H_4$  との反応 (R859) によって生成される。数値計算によって得られたナフタレンの生成率は、ビフェニルの生成率よりも低い。また、ナフタレンからのフェナントレンの生成率は  $0.01 \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{sec})$  以下である。つまり、ナフタレンからフェナントレンが生成される反応はほとんど生じておらず、ナフタレン



の消費はわずかである。したがって無酸素条件では、ナフタレンは PAH の多環化にあまり寄与しない PAH であると考えられる。

ビフェニルおよびナフタレンの生成に関与する反応 (R690 と R883 および R859) の温度乗数  $n$  は、R690 では 2.4, R883 では -2.9, R859 では 2.6 である (表 6.1)。前述したように、温度乗数  $n$  が正の素反応は高温時に反応速度が増加し、 $n$  が負の素反応は高温時に反応速度が低下する。温度が高い場合、R690 の反応によってフェニルラジカルが生成されるが、R883 の温度乗数  $n$  は負であるため、ビフェニルは生成されにくい。一方ナフタレンの生成反応である R859 の温度乗数  $n$  は正であるため、ナフタレンの生成は高温で促進される。第 5 章の図 5.11 に示した数値計算結果では、1,338 K よりも温度が高くなると、ビフェニルのモル濃度が徐々に減少し、ナフタレンのモル濃度が増加していた。なお、ナフタレンとビフェニルの分子量は 128.17 g/mol と 154.21 g/mol であるので、ベンゼンの初期質量で規格化した質量濃度とベンゼンの初期分子量で規格化したモル濃度のいずれであっても、ナフタレンとビフェニルの濃度の対数グラフ上での大小関係に大きな相違は生じない。このように、温度の上昇によるビフェニルとナフタレンのモル濃度の逆転現象は、温度乗数  $n$  の正負によって生じた現象と考えられる。

#### (7) 反応量による PAH 生成経路の推定

前述したように、図 6.4 の反応経路図の矢印の太さは生成率を示していて、生成率に時間を乗じることで反応量となる。反応の後期段階では、ベンゼンがビフェニルへと成長しその後フェナントレンやピレンへと多環化する反応 (R883 と R890 および R873) の生成率が高い。図 6.2 に示したように、R883 の反応は反応の初期段階で生じ、R890 や R873 は反応開始後約 0.4 sec の時点ですでに反応が開始している。したがって、これらの反応は 18.472 sec の時点でのみ生じている反応ではなく、反応の初期段階から後期段階まで継続して生じている反応であり、式(6.14)によって得られる反応量  $TIOP_{ki}$  が多い反応である。つまり、これらの反応は PAH の生成過程への寄与が大きい反応である。反応量を用いた検討の結果、無酸素条件では、ベンゼンがビフェニルへと成長しその後フェナントレンやピレンへと多環化する経路が PAH 生成の主要な反応経路であると考えられる。

## 6.4 ベンゼン-酸素-窒素混合気の熱分解に伴う PAH の生成経路

### 6.4.1 酸素付加条件における反応経過時間と PAH の生成率

酸素の付加による PAH の生成経路の変化を明らかにするため、ベンゼン-酸素-窒素混合気について数値計算を行った。酸素付加条件についても無酸素条件と同様に、時間ステップごとに各 PAH の *ROP* を出力し、*ROP* に対する滞留時間（反応経過時間）の影響を調べた。当量比  $\varphi = 2.8$  ( $DR = 14$ )、加熱炉温度  $T_f = 1,073$  K における各 PAH の生成率を図 6.5 に示す。なお図 6.2 と同様に、図 6.5 の 1 段目は PFR モデル内の混合気の温度履歴であり、2 段目以降が各化学種（ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フェナントレン、ピレン）のモル濃度と *ROP* である。

#### (1) ベンゼンの熱分解および酸化

ベンゼンのモル濃度は、温度が約 980 K の時点から減少し始める。無酸素条件では約 1,062 K の時点から減少し始めていたことから、酸素の付加によって無酸素条件よりも低い温度でベンゼンの反応が進行するようになることが分かる。しかし約 980 K の時点では温度が低いため、化学反応の進行は遅く、ベンゼンの生成率は低くかつ変化もないため、約 1,050 K に到達するまでの約 0.05 sec の間はベンゼン濃度の減少がわずかである。このことは無酸素条件の場合と同様に、加熱炉入口での温度上昇期間を無視した議論が可能なことを示している。

温度が 1,050 K よりも高くなるとベンゼンの *ROP* が急激に負の値を示し、ベンゼンのモル濃度も急激に減少した。図 6.5 の 2 段目に示すように R688 の *ROP* が最も大きな負の値を示し、次いで R689 の *ROP* が大きな負の値を示した。これらの反応はベンゼンが OH および O と反応することで消費され、生成物としてフェニルや  $C_5H_5$ （シクロペンタジエニル）が生成される酸化反応である。一方ベンゼンが H と反応することでフェニルラジカルを生成する反応（R690）や、熱分解によってベンゼンから H が引き抜かれる反応（R762）は *ROP* の値が低い。これらの結果から、温度が低い状態におけるベンゼンの消費は、酸化反応によるベンゼンの消費が主要であり、熱分解反応によるベンゼンの消費はわずかであることが分かる。

## (2) 反応温度および経過時間と PAH の生成

2 環の PAH のビフェニルは、反応開始後約 0.06 sec の時点で R883 の *ROP* が最も大きな正の値を示した。R883 の反応は、ベンゼンとフェニルラジカルによるビフェニルの生成反応である。前述したように、反応開始後はベンゼンと OH の反応 (R688) によりフェニルラジカルが多量に生成されている。そのため、0.06 sec の時点ではフェニルラジカルがビフェニルへと成長しやすくなっていると考えられる。

2 環の PAH のナフタレンは、反応開始後約 0.06 sec の時点で R1071 の *ROP* が最初に正の値を示した。R1071 は  $C_5H_5$  どうしの反応によってナフタレンを生成する反応であり、 $C_5H_5$  によるナフタレンの生成反応が最初に活発となることを示している。その後、約 0.15 sec の時点で R859 の *ROP* の値が最も大きくなる。R859 はフェニルラジカルと  $C_4H_4$  の反応によってナフタレンが生成される反応である。滞留時間の経過によってベンゼンの熱分解が進行することで  $C_4$  の炭化水素が生成され、R859 の反応によりナフタレンの生成が進行したと考えられる。

反応開始後、時間の経過に伴い R829 や R1130 によるナフタレンの *ROP* が増加する。これらの反応は、すでに生成されたナフタレンから R1196 や R1198 等の反応によって H が引き抜かれたものに、再び H が付加してナフタレンを再生成する反応である。したがって、反応開始後最初に生成されるナフタレンは R859 や R1071 の反応によるものであり、ナフタレン生成の初期段階において主要な反応は R859 と R1071 であると考えられる。

3 環の PAH のフェナントレンは、R890 の反応による *ROP* が最も大きい値を示した。R890 の反応は、H を引き抜かれたビフェニルとアセチレンからフェナントレンが生成される反応である。他の反応によるフェナントレンの *ROP* が低いことから、フェナントレン生成の主要な反応経路は、ビフェニルへのアセチレンの付加反応によるものであると考えられる。

4 環の PAH のピレンは、R1145 の反応による *ROP* が最も大きい正の値を示した。R1145 の反応は、 $C_6H_5CH_2$  と  $C_9H_7$  からピレンが生成される反応である。ピレンについても他の反応によるピレンの *ROP* が低いことから、ピレン生成の主要な反応は  $C_6H_5CH_2$  と  $C_9H_7$  の反応であると考えられる。

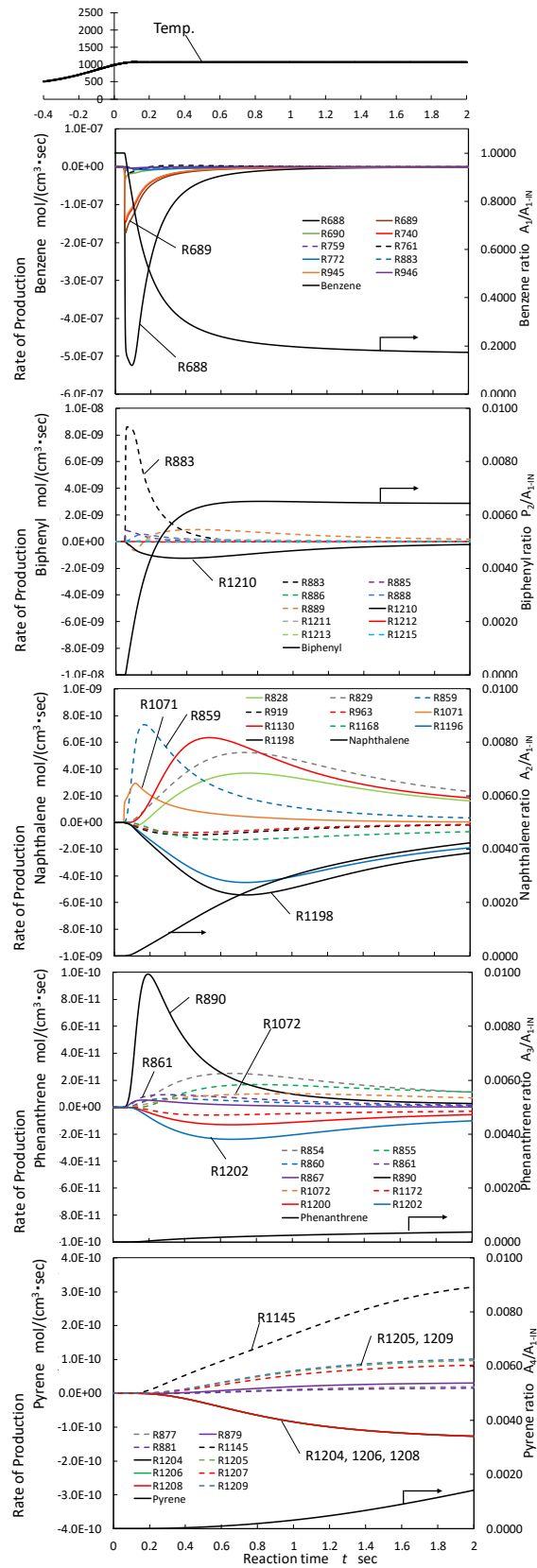


Figure 6.5 Rate of production ( $T_f = 1,073$  K,  $\phi = 2.8$ ).

### (3) 初期と後期での反応の相違

図 6.5 に示すように、反応開始後約 0.4 sec までの間でベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フェナントレンの生成率が急激に変化する。反応開始後ベンゼンの反応が急激に進行することでベンゼンのモル濃度が減少し、ビフェニルやナフタレンおよびフェナントレンのモル濃度が増加する。ピレンの生成率については 0.4 sec の時点では低く、ピレンのモル濃度もほとんど増加していない。反応開始後 0.4 sec 以降ではベンゼンおよびビフェニルの生成率の変化が少なくなり、どちらもモル濃度の値がほぼ一定となる。この傾向とは対照的に、ナフタレンやフェナントレンおよびピレンは 0.4 sec 以降も生成率が顕著であり、それぞれモル濃度が増加している。

酸素付加条件におけるこれらの結果は、反応の進行が、ベンゼンが消費されて 2 環の PAH が生成され始める初期の反応と、3 環や 4 環の PAH の成長が進行する後期の反応に分かれていることを示唆している。したがって、酸素付加条件においても無酸素条件と同様に、反応の初期段階と後期段階で PAH 生成の主要な反応が変化していると言える。ベンゼンの消費や PAH の生成の結果をもとに、反応を初期段階と後期段階に分ければ、図 6.5 に示した条件では反応開始後 0.4 sec 以前を反応の初期段階、0.4 sec 以降を反応の後期段階と区分することができるので、以降はこの時間区分で計算結果を説明する。

### (4) ビフェニルとナフタレンの生成量

図 6.5 に示した生成率を時間積分することで、生成物の総量を得ることが可能である。2 環の PAH のビフェニルとナフタレンについて比較すると、生成率の曲線の面積比で約 2 倍の差があり、ビフェニルの総量はナフタレンよりも多い。また、生成率を式 (6.15) により時間積分し、各生成物の反応量  $OTIOP_k$  を計算すると、反応開始後から 2.0 sec までの間におけるビフェニルの反応量（図に示した 10 個の素反応の生成率を合計してかつ積分した値）は  $1.42 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  であり、ナフタレンは  $6.84 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$  であった。反応量についてもビフェニルがナフタレンのよりも多いことから、この条件ではビフェニルの生成量がナフタレンよりも多いのは明らかである。

反応の初期段階（反応開始後 0 sec から 0.4 sec まで）における反応量  $OTIOP_k$  は、

ビフェニルが  $1.33 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  でありナフタレンが  $2.45 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$  であった。ビフェニルの反応量がナフタレンよりも多いことから、反応の初期段階ではナフタレンよりもビフェニルが多く生成されていることが分かる。一方、反応の後期段階（0.4 sec から 2.0 sec まで）におけるビフェニルの反応量は  $8.67 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$  であり、ナフタレンの反応量は  $4.39 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$  であった。ビフェニルよりもナフタレンの反応量が多いことから、反応の後期段階ではビフェニルよりもナフタレンが多く生成されていることが分かる。図 6.5 に示したように、ビフェニルのモル濃度は 0.4 sec 付近で一定の濃度となるが、ナフタレンのモル濃度は時間の経過に伴って増加している。つまり、ビフェニルは反応の初期段階で急激に生成されすぐに平衡に近い状態となるが、ナフタレンは反応の初期から後期段階にかけて徐々に生成されてゆく。

#### 6.4.2 酸素付加条件における PAH の生成経路

##### (1) ベンゼンの熱分解経路および PAH の生成経路

酸素付加条件についても、数値計算によって得られた *ROP* を用いてベンゼンの熱分解に伴う PAH の反応経路図を作成した。図 6.6 はベンゼンが初期濃度に対して 80 % 消費された時点（経過時間 0.968 sec）、つまり反応の後期段階に相当する反応経路図である。なお加熱炉温度は  $T_f = 1,073 \text{ K}$  であり混合気の当量比は  $\phi = 2.8$  である。図 6.3 と同様に、図の矢印の太さは *ROP* の大きさを示している。

$\phi = 2.8$  の条件では、図 6.5 に示した R688 や R689 の反応によってベンゼンが消費され、フェニルラジカルおよびシクロペンタジエニルラジカルが生成されている。そして、シクロペンタジエニルラジカルは酸化によって  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$  や  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$  を生成した後、熱分解によってより炭素数の少ない炭化水素へと分解される。このように図 6.6 の結果から、酸素付加条件では最初にベンゼンの酸化反応が進行し、その後熱分解によって炭素数の少ない炭化水素を生成することが分かる。結果として、酸素付加条件は無酸素条件と熱分解の反応経路が異なることが明らかとなった。

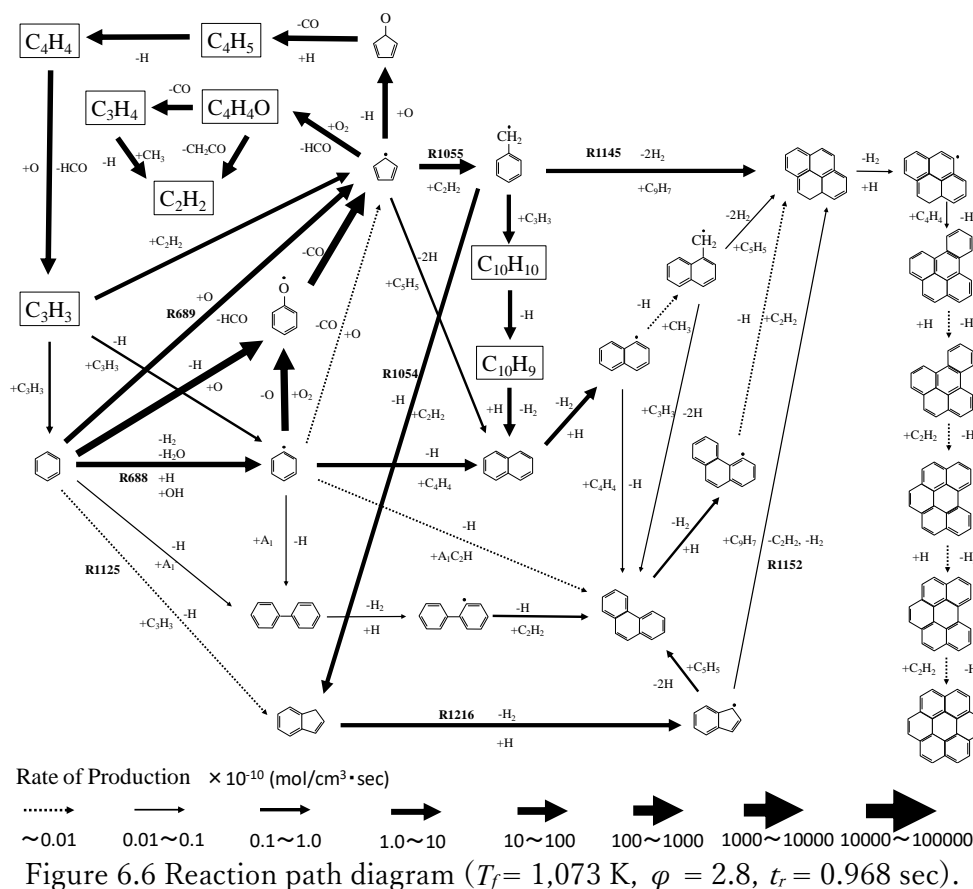


図 6.6 に示すように、酸素付加条件においても無酸素条件と同様に、ベンゼンからフェニルラジカルおよびビフェニルが生成されている。そして、ビフェニルは H の引き抜き反応およびアセチレンの付加反応によってフェナントレンへと成長する。さらに、フェナントレンからはアセチレンの付加反応によって 4 環の PAH のピレンが生成され、その後も PAH の多環化が進行する。また  $\phi = 2.8$  の条件では、上記のビフェニルを経由する PAH の生成経路だけでなく、ナフタレンへの  $C_4H_4$  および  $C_2H_2$  の付加反応によってピレンまで成長する PAH の生成経路も存在している。

無酸素条件である図 6.3 と酸素付加条件である図 6.6 を比較すると、酸素付加条件では無酸素条件で生成されていなかった  $C_5H_5$  (シクロペンタジエニルラジカル) が生成されている。そして、シクロペンタジエニルラジカルはアセチレンの付加反応によって  $C_6H_5CH_2$  (ベンジルラジカル) を生成し、 $C_9H_7$  (プロパルギルラジカル) 付加反応によってピレンまで成長している。無酸素条件と比較すると、酸素付加条件では 5 員環 (シク

ロペンタジエニルラジカル)を經由して4環のピレンを直接生成する経路が現れることが酸素の有無による最大の相違点である。

数値計算に用いた Model-E には、ピレン以外の4環の PAH としてシクロペンタ[cd]ピレン ( $C_{18}H_{10}$ ) とエチニルピレン ( $C_{18}H_{10}$ ) が含まれているが、数値計算の結果では、2環や3環の PAH が多環化するとその多くがピレンへと成長した。そして、図 6.3 および図 6.6 の反応経路図に示すように、ピレンからの PAH の成長経路は、ピレンが多環化することで6環の PAH のコロネンまで成長する単純な経路となった。

第5章の図 5.1 および図 5.3 に示したクロマトグラムの結果では、ピレンは明確に検出されており濃度も高かった。またピレンよりも分子量の大きな PAH は、ピレンよりも分子量の小さい PAH より検出される数が少なく、濃度(検出されたピークの値)も低かった。これらの結果から、Soot の生成経路の途中にピレンが存在していると考えるのが合理的であり、ピレンは Soot の前駆体として重要な化学種であると言える。そして、ピレンよりも多環化した PAH の検出数が少なくかつ濃度が低い結果は、ピレンが Soot へと成長する経路が、図 6.3 および図 6.6 のようにピレンが多環化してコロネンへと成長する単純な経路になるとは限らないことを示している。

クロマトグラムの結果を考慮すると、ピレンが多環化しコロネンの生成を經由して Soot へと成長する経路とは別の経路によって Soot が生成されている可能性があると考えられる。Fujiwara[9]の Soot の電子顕微鏡写真では Soot 粒子の外殻は PAH が積層した構造になっていることが示されており、この層状の部分はピレン程度の大きさの PAH が積層している。また、Schuetz と Frenklach ら[10]は4環のピレンの二量体の励起状態寿命が他の化学種との衝突時間間隔より長いことを明らかにし、ピレンの二量体が Soot の核になりえることを示している[11-13]。これらの既往の研究結果から、Soot へと成長する別の経路の候補として、ピレンの二量体や三量体を經由する経路が考えられる。

## (2) 酸素付加により現れた新たな経路

図 6.6 に示すように、2環の PAH のビフェニルはベンゼンとフェニルラジカルの反応 (R883) によって生成された。このビフェニルの生成経路は無酸素条件と同様の経路



であった。一方同じ 2 環の PAH のナフタレンは、フェニルラジカルと  $C_4H_4$  の反応による生成経路 (R859) や、 $C_5H_5$  どうしの反応による生成経路 (R1071) およびベンジルラジカルへのプロパルギルラジカル付加反応による生成経路によって生成されている。R859 の反応は無酸素条件に存在したナフタレンの生成経路であったが、R1071 などは酸素の付加によって新たに出現したナフタレンの生成経路である。このように、酸素付加条件ではナフタレンは様々な経路によって生成されるようになる。

R689 の反応によってベンゼンから生成されたシクロペンタジエニルラジカルは、アセチレンとの反応 (R1055) によってベンジルラジカルを生成する。このベンジルラジカルは  $C_9H_7$  と反応 (R1145) することで 4 環の PAH のピレンへと直接成長する。このように、酸素付加条件では 2 環、3 環、4 環と徐々に多環化する PAH の成長経路だけでなく、1 環や 2 環の PAH から直接 4 環の PAH へと成長する経路が出現する。なお、ピレンからコロネンまでの PAH 生成経路は、酸素の有無によって変化はなかった。

### (3) 低温条件における PAH の主要な生成経路

酸素付加条件についても、反応の初期段階と後期段階のそれぞれについて PAH の生成経路を示して考察を行う。前述したように、ベンゼンの消費や PAH の生成の結果をもとに、図 6.6 に示した条件では反応開始後 0.4 sec 以前を反応の初期段階、0.4 sec 以降を反応の後期段階と区分することができる。そこで、ここではこの時間区分で計算結果を説明する。

図 6.6 に示した反応経路の中から、ピレンまでの PAH 生成に関する主要な生成経路を図 6.7 に示す。図 6.7 の左図は反応の初期段階での経路であり、ベンゼンの *ROP* が負のピークを示した時点 (0.093 sec) での反応経路図である。右図は反応後期における経路であり、ベンゼンが 80% 消費された時点 (0.968 sec) での反応経路図である。なお、図 6.7 の右図は図 6.6 と同じ時刻の結果であり、図 6.6 の反応経路図を簡略して示したものである。加熱炉温度は  $T_f = 1,073$  K の条件であり、図 6.6 と同様に図の矢印の太さは *ROP* の大きさを示す。

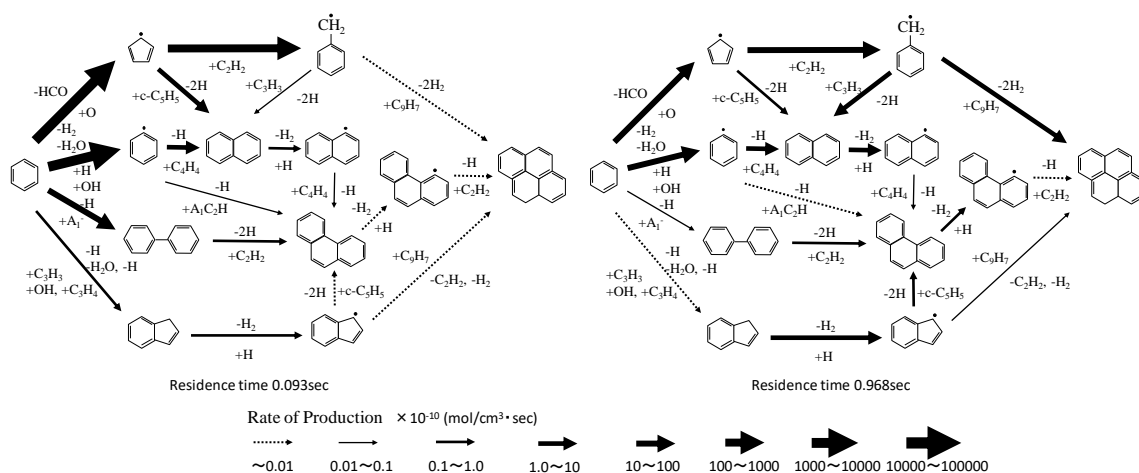


Figure 6.7 Reaction path diagram ( $T_f = 1,073$  K,  $\phi = 2.8$ ).

図 6.7 の左図に示すように、反応の初期段階では前述した R688 や R689 の反応によって  $C_5H_5$  やフェニルラジカルが多量に生成される。 $C_5H_5$  の生成率はフェニルラジカルの生成率と同じオーダーである。どちらの反応も O や OH によるベンゼンの酸化反応であることから、酸素の付加によって反応の初期段階におけるベンゼンの消費経路が変化したことは明らかである。このように酸素付加条件における反応の初期段階では、フェニルラジカルの生成経路と  $C_5H_5$  の生成経路がベンゼンの消費の主要な経路となる。

反応の初期段階ではビフェニルやナフタレンの生成まで反応が進行している。しかし、3 環の PAH のフェナントレンや 4 環の PAH のピレンの生成率は低い。この結果から、酸素付加条件においても、反応の初期段階ではベンゼンの消費および 2 環の PAH の生成まで反応が進行するが、3 環や 4 環の PAH への成長はほとんど生じないと言える。そして、時間の経過に伴い反応が進行すると（右図）、3 環、4 環の PAH の生成率が増加する。反応の初期段階で多量に生成された  $C_5H_5$  やベンジルラジカルおよびフェニルラジカルは、時間の経過の伴いナフタレンへと成長している。前述したように、酸素の付加によってベンゼンからナフタレンへの生成経路が変化し、複数の経路によってナフタレンが生成されるようになる。

フェニルラジカルは R883 の反応によってビフェニルへ成長するが、反応の後期段階における R883 の生成率は低い値であった。しかし第 5 章の図 5.10 に示した PAH の質量濃度の数値計算結果では、1,073 K におけるビフェニルの質量濃度がナフタレンより

も高かった。これは、反応の初期段階でフェニルラジカルが多量に生成されることでビフェニルの生成率が高くなるが、反応の後期段階になってもビフェニルがほとんど消費されず、多くが残存したためであると考えられる。したがって、温度が低い条件ではビフェニルの質量濃度は高くなるが、ビフェニルからの PAH 成長反応はあまり進行せず、より重質な PAH を生成する主要な反応経路ではないと言える。

2 環の PAH のナフタレンやビフェニルはフェナントレンを生成するが、どちらの経路もフェナントレンの生成率は低い。また、フェナントレンがより炭素数の大きな PAH (4 環の PAH のピレン) へと成長する量もわずかであった。これらの結果から、ベンゼンから生成されたナフタレンやビフェニルの多くは消費されずに残存していると考えられる。

#### (4) 低温条件におけるピレンの生成経路

図 6.7 に示した反応経路の結果から、4 環のピレンは 2 環の PAH のナフタレンやビフェニルの生成を経由して生成されるのではなく、以下の経路によって生成されている。



図 6.5 に示したように、1,073 K のような低温での反応の初期段階では、ベンゼンは O と反応することで  $C_5H_5$  を大量に生成する。図 6.6 の反応経路図からも分かるように、

$C_5H_5$  は熱分解によって  $C_2H_2$  や  $C_3H_3$  へと分解されるため[14][15]、 $C_2H_2$  や  $C_3H_3$  は豊富に存在すると考えられる。 $C_2H_2$  が豊富に存在すると  $C_5H_5$  へのアセチレン付加反応

(R1055) が進行し  $C_6H_5CH_2$ (ベンジルラジカル)が生成される。そしてベンジルラジカルは  $C_9H_7$  と反応することでピレンを生成する (R1145)。また、ベンジルラジカルは



によって  $C_9H_8$  (インデン) を生成し、インデンからの H の引き抜きが生じることで  $C_9H_7$  を生成する。R1054 の反応によって  $C_9H_7$  が多量に生成されれば、R1145 の反応によるピレンの生成が活発になる。

図 6.7 の反応経路の結果では、ベンゼンからピレンへの成長経路は複数存在するが、

R689, R1055, R1145 の経路によるピレンの生成率が最も高い. したがって 1,073 K の条件では,  $C_5H_5$  やベンジルラジカルを経てピレンを生成する PAH の生成経路が, PAH 成長の主要な反応経路である.

(5) 高温条件における PAH の主要な生成経路

加熱炉温度  $T_f = 1,338$  K における反応経路図を図 6.8 に示す. この場合, 反応の進行は全体的に速いので, 初期段階としては 0.053 sec (ベンゼンの *ROP* が負のピークを示した時点), 後期段階としては 0.136 sec (ベンゼンが 80 %消費された時点) の時点を示している. 反応の初期段階 (左図) では,  $C_5H_5$  や  $C_6H_5CH_2$  およびフェニルの生成率が高く, これらの炭化水素が多く生成されている. そして, 反応が進行すると (右図), これらの炭化水素からのナフタレンの生成率が高くなり,  $C_5H_5$  や  $C_6H_5CH_2$  およびフェニルがナフタレンへと成長していることが分かる. この結果は温度の低い  $T_f = 1,073$  K と同様の傾向である.

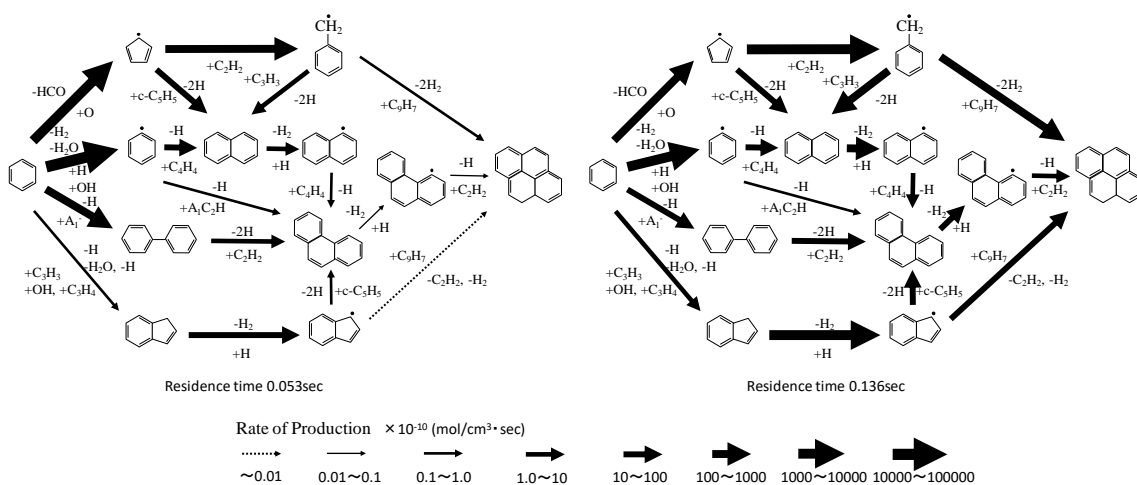
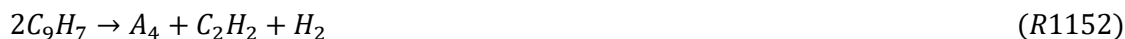


Figure 6.8 Reaction path diagram ( $T_f = 1,338$  K,  $\phi = 2.8$ ).

ピレンまでの PAH の生成経路に着目すると,  $T_f = 1,338$  K では



の反応によってピレンを生成している. 前述したように  $C_5H_5$  は熱分解によって  $C_3H_3$

を生じるため、ベンゼンとプロパルギルラジカル( $C_3H_3$ )による  $C_9H_8$  の生成反応(R1125)が生じる。また、 $C_9H_8$  は R689, R1055, R1054 の経路からも生成される。これらの反応による  $C_9H_8$  の生成率が高くなることで、R1216 の反応が進行しやすくなり、R1152 の反応によるピレンの生成が進行すると考えられる。 $T_f = 1,073$  K ではこの反応経路によるピレンの生成率は高くなかったことから、温度の上昇に伴って PAH 成長の主要な反応が変化することが明らかとなった。

第 5 章 3 節に示した GC-FID クロマトグラムの結果では、酸素付加条件 (図 5.3) における 3 環以上の PAH のピークの本数は無酸素条件 (図 5.1) よりも少なかったが、ピレンのピークの値は酸素付加条件の方が大きかった。このように実験結果は、酸素付加条件では 3 環の PAH は少ないが 4 環のピレンが多いことを示した。数値計算によって得られた反応経路図 (図 6.8) に示すように、ベンゼンは様々な経路によってピレンへと成長するが、ピレンを生成する反応経路の中で最も主要な反応経路は、R689, R1055, R1145 の経路であった。KAUST PAH model 2 を用いたこの計算条件の場合、ベンゼンがピレンへと成長する主要な経路は、2 環、3 環と徐々に多環化するのではなく、 $C_5H_5$  (5 員環：シクロペンタジエニルラジカル) やベンジルラジカルを経由して 4 環のピレンへと直接多環化する経路が示されている。実験および数値計算の結果から、酸素付加条件では 2 環の PAH (炭素数 10 以上) や 3 環の PAH (炭素数 13 以上) を経ずに、5 員環や複雑な単環の PAH (ベンジルラジカル) から 4 環のピレン ( $C_{16}H_{10}$ ) が生成されていることが明らかになった。

酸素付加条件では、温度の上昇に伴って複雑な単環の  $C_9H_8$  や  $C_9H_7$  (インデンおよびインデンから H が引き抜かれたラジカル) の生成率が増加し、 $C_9H_7$  どちらの反応によってピレンが生成された。この結果から、高温では PAH 成長の主要な経路が複数となることで多環化が急速に進行すると考えられる。第 4 章の図 4.6 に示した PM 質量濃度の結果では、領域 (A) 以下の温度領域で生成された PM は SOF を多く含んでいたが、領域 (C) 以上の温度領域で生成された PM は SOF をほとんど含んでいなかった。また、領域 (C) では PM の質量濃度が高い結果が得られた。これらの結果は、温度の上昇に伴って PAH 成長の新たな反応経路 ( $C_9H_7$  に関連する経路) が出現し、PAH がピレンよりも高分子の炭化水素や Soot まで成長したことが原因であると考えられる。

#### (6) 酸素付加条件でのビフェニルとナフタレンの生成経路

数値計算によって得られた  $T_f = 1,073$  K および  $1,338$  K の反応後期段階における反応経路図 (図 6.7 および 6.8) では、ナフタレンは複数の経路から生成されている。2 環 PAH のナフタレンとビフェニルを比較すると、どちらの温度条件においてもナフタレンの生成率がビフェニルよりも高かった。

酸素付加条件における 2 環の PAH のビフェニルの生成経路は、フェニルラジカルとベンゼンの反応による経路のみであり、ベンゼンからの生成率は  $1 \sim 10$  mol/(cm<sup>3</sup>·sec) のオーダーであった。ビフェニルはアセチレンの付加反応によって 3 環のフェナントレンや 4 環のピレンへと成長するが、それぞれ生成率は  $1 \sim 10$  mol/(cm<sup>3</sup>·sec) のオーダーであり、ビフェニルの生成率と同程度であった。

$T_f = 1,338$  K の反応後期段階におけるベンゼンからのナフタレン生成率の合計 (式 (6.13) に対応) は  $100 \sim 1000$  mol/(cm<sup>3</sup>·sec) である。一方、ナフタレンからのフェナントレンの生成率は  $1 \sim 10$  mol/(cm<sup>3</sup>·sec) のオーダーであった。ナフタレンの生成量に対してナフタレンの消費量が少ないことから、酸素付加条件では複数の経路によってナフタレンが生成されるが、生成されたナフタレンの多くが残存している。

#### (7) 反応量による PAH 生成経路の推定

図 6.7 の反応経路図において、反応の後期段階では  $C_5H_5$  や  $C_6H_5CH_2$  を経てピレンを生成する反応 (R689 と R1055 および R1145) の生成率が高い。R689 および R1055 の反応は、反応の初期段階である  $0.093$  sec の時点でも生成率が高く、反応の後期段階まで継続して反応している。また図 6.5 に示したように、R1145 の反応は反応開始後約  $0.2$  sec から開始され、反応の後期段階まで継続して反応している。これらの反応は反応の初期段階から後期段階まで継続して生じていて、式 (6.14) によって得られる反応量  $TIOP_{ki}$  が多い反応であることが分かる。したがって、R689 と R1055 および R1145 の反応は PAH の生成過程への寄与が大きい反応である。生成率だけでなく反応量を用いた検討の結果からも、酸素付加条件では、ベンゼンが  $C_5H_5$  や  $C_6H_5CH_2$  を経てピレンへと多環化する経路が PAH 生成の主要な反応経路であると考えられる。

## 6.5 PAH の多環化の経路

### (1) PAH の多環化の 3 経路

図 6.4 と図 6.7 および図 6.8 に示した反応経路図の結果から, PAH の多環化の経路は

- (a) ベンゼン→ビフェニル→ピレン
- (b) ベンゼン→ナフタレン→ピレン
- (c) ベンゼン→5 員環→インデン→ピレン

の 3 経路に大別することができる. それぞれの反応経路の寄与については次の通りである.

### (2) 無酸素条件での多環化経路

第 5 章に示した反応流動管の実験結果では, 無酸素条件 ( $\varphi = \infty$ ) において生成された 2 環の PAH の約 40 % がビフェニルであることを示した. 数値計算によって得られた反応経路図 (図 6.4) の結果では, 2 環の PAH のビフェニルはベンゼンからの生成率が高く, 反応開始後から 18.472 sec までの間の生成量  $OTIOP_k$  が多い. したがってビフェニルの反応量が多い計算結果は, 実験結果とよく対応していることが分かる. また数値計算結果では, ビフェニルは多量に生成されるだけでなく, フェナントレンを生成する反応 (R890) によって消費されている. したがって, 2 環の PAH に占めるビフェニル分率が高い実験結果は, 生成されたビフェニルがほとんど消費されずに残存しているのではなく, 少なくとも 2 環の PAH の 40 % 以上のビフェニルが生成され, フェナントレンを生成するためにビフェニルが消費された後に最終的に残存したものであることが明らかになった. このフェナントレンはアセチレンの付加反応によってピレンへと成長することから, 前述の反応経路 (a: ベンゼン→ビフェニル→ピレン) が PAH の多環化に大きく寄与していることが分かる.

第 5 章に示した反応流動管の実験結果では, 無酸素条件 ( $\varphi = \infty$ ) において生成された 2 環の PAH の約 2 % がナフタレンであることを示した. 数値計算によって得られたナフタレンの生成率はビフェニルの生成率よりも低く (図 6.4), 反応開始後から 18.472 sec までの間のナフタレンの生成量  $OTIOP_k$  も少ない. さらに, ナフタレンがフェナントレンを生成する反応はほとんど生じておらず, ナフタレンの消費がわずかであ

った。したがって、2環の PAH に占めるナフタレン分率が低い実験結果は、生成および消費されるナフタレンの量が少ないことが原因であると考えられる。これらの結果から、反応経路 (b: ベンゼン→ナフタレン→ピレン) は無酸素条件において PAH の成長にほとんど寄与していないと言える。言い換えると、無酸素条件下での反応経路 (b) は図 6.1 で説明した 2-ring-PAH(3) を経由する経路に相当している。

また、図 6.2 や図 6.4 に示したように、 $\varphi = \infty$  条件では  $C_5H_5$  (シクロペンタジエニルラジカル) や  $C_6H_5CH_2$  (ベンジルラジカル) が生成されない。したがって、反応経路 (c: ベンゼン→5員環→インデン→ピレン) は、無酸素条件においては PAH の成長に寄与していない。

### (3) 酸素付加条件での多環化経路

図 6.7 および 6.8 に示した酸素付加条件 ( $\varphi = 2.8$ ) の数値計算結果において、2環の PAH のナフタレンとビフェニルを比較すると、どちらの温度条件においてもナフタレンの生成率がビフェニルよりも高かった。この結果は、数値計算においても酸素の付加によって2環の PAH の生成経路が変化することを示している。

第5章に示したように反応流動管を用いた実験では、酸素付加条件 ( $\varphi = 2.8$ ) において生成されるビフェニルの質量濃度が低かった。また、数値計算によって得られた2環の PAH のビフェニルの生成経路は、フェニルラジカルとベンゼンの反応による経路のみであり、生成率は少なかった。さらに、ビフェニルの生成量と消費量は同程度であった。実験でビフェニルの質量濃度が低い結果が得られたのは、ビフェニルの生成量が少ないうえ、生成量と消費量が同程度であるため最終的に安定成分として残存する量が少ないからであると考えられる。これらの結果から、反応経路 (a) は PAH の多環化にあまり寄与していないと考えられる。

第5章の実験結果では、酸素付加条件で生成される2環の PAH の約 90 % がナフタレンであることを示した。また図 6.7 に示したように、数値計算によって得られたナフタレンの生成率はビフェニルの生成率よりも高く、反応開始後から 0.136 sec までの間のナフタレンの生成量  $OTIOP_k$  が多い。酸素の付加によってナフタレンが多量に生成されるようになるが、ナフタレンの生成率に対してナフタレンの消費率は少ない。した



がって、反応流動管の実験において得られたナフタレンの高い質量濃度の結果（2環の PAH の約 90 %がナフタレン）は、酸素の付加によって生じたフェニルラジカルおよびシクロペンタジエニルラジカルからナフタレンが多量に生成されたが、生成されたナフタレンが消費しきれずに残存したものであると考えられる。

無酸素条件におけるナフタレンの生成経路は、フェニルラジカルと  $C_4H_4$  の反応による生成経路 (R859) のみであった。一方酸素付加条件では、図 6.7 および 6.8 に示したように、フェニルラジカルと  $C_4H_4$  の反応による生成経路 (R859) や、 $C_5H_5$  どうしの反応による生成経路 (R1071) およびベンジルラジカルへのプロパルギルラジカル付加反応による生成経路によって 2 環の PAH のナフタレンが生成されている。したがって、酸素の付加によって新たなナフタレンの生成経路が出現し、ナフタレンは様々な経路によって生成されるようになる。

酸素付加条件における反応経路図の結果から、1環から2環に PAH が成長する過程では、第 1 章に示したフェニルやシクロペンタジエニルラジカル ( $C_5H_5$ ) によるナフタレン生成経路[16-18]やフェニルラジカルと  $C_4H_4$  の反応によるナフタレンの生成経路 [19]およびベンジルラジカルとプロパルギルラジカルの反応によるナフタレンの生成経路[20-23]が活発であることが明らかになった。しかし、図 6.1 の概念図の 2-ring-PAH(1)で説明したようにナフタレンは残存するモル濃度または質量濃度が高くても、それが PAH の多環化や Soot 生成の主要経路ではなく、酸素付加条件下ではナフタレンを経由する反応経路 (b) とは別の反応経路が PAH や Soot 生成の経路として重要であると考えられる。ただし、図 6.8 の右図に示した高温反応条件での後期段階においては経路 (a) と経路 (b) がほぼ同等のレベルで存在しているので、PAH の多環化や Soot の生成経路として経路 (b) を無視することはできない。

図 6.8 の反応経路図に示したように、酸素付加条件ではベンゼンから生成されたシクロペンタジエニルラジカルがアセチレンと反応することでベンジルラジカルを生成し、このベンジルラジカルが  $C_9H_7$  と反応することで 4 環の PAH のピレンへと直接成長する経路 (反応経路 (c)) が主要な反応経路である。図 5.1 および図 5.3 に示した GC-FID クロマトグラムの結果では、酸素付加条件における 3 環以上の PAH の数は無酸素条件よりも少なかった。しかし、酸素付加条件におけるピレンのピークの値は無酸素条件よ

りも大きく、ピレンの質量濃度が高かった。この実験結果は、酸素付加条件では3環のPAHは少ないが4環のピレンが多いことを示している、3環のPAHを経由せずに4環のピレンを生成する経路が存在していることを示唆している。数値計算によって得られた反応経路(c)は2環や3環のPAHを経由せずに5員環やインデンから4環のピレンを生成する経路である。したがって、実験および数値計算の結果から、酸素付加条件においては反応経路(c)がPAHの多環化に大きく寄与していると考えられる。

また、この反応経路(c)は1,073 K (図 6.7) と 1,338 K (図 6.8) のどちらにおいても存在している。したがって、温度の低い条件であっても反応経路(c)がPAHの多環化にある程度寄与していると言える。

## 6.6 第6章のまとめ

第5章で選定した化学反応モデル(KAUST PAH model 2)を用いて数値解析を行い、各素反応の化学反応速度と濃度から各化学種の生成率を計算した。数値計算によって得られた生成率の結果から、代表的なPAH(ビフェニル、ナフタレン、フェナントレン、ピレン)の生成経路を明らかにし、PAHの生成に及ぼす温度および酸素の影響を調べた。得られた結果を以下に示す。

1. 反応の初期段階と後期段階でPAHを生成する主要な反応が異なる。反応の初期段階では、燃料のベンゼンが消費され2環PAHが生成され始める。反応の後期段階では、3環や4環のPAHの生成が進行する。
2. 酸素の付加によってベンゼンの熱分解過程が変化する。酸素付加条件ではベンゼンの酸化反応が最初に進行し、その後熱分解によって炭素数の少ない炭化水素へと分解される。
3. 無酸素条件ではビフェニルの生成率がナフタレンの生成率よりも高いが、酸素付加条件ではナフタレンの生成率がビフェニルの生成率よりも高い。KAUST PAH model 2を用いた数値計算によって得られた生成率の結果は、実験結果とよく対応している。
4. 無酸素条件では、ベンゼンへのフェニルラジカルの付加反応によって2環のビフェニルを生成し、ビフェニルへのアセチレン付加反応が進行することでPAHの多環

化が進行する経路が PAH の主要な生成経路である。

5. 酸素付加条件では、2 環、3 環と徐々に多環化する経路ではなく、シクロペンタジエニルラジカル ( $C_5H_5$ ) やベンジルラジカル ( $C_6H_5CH_2$ ) を経て 4 環のピレンへと直接多環化する経路が PAH の主要な生成経路である。
6. 温度の上昇に伴って  $C_9H_8$  や  $C_9H_7$  (インデンおよびインデンから H が引き抜かれたラジカル) の生成率が増加し、 $C_9H_7$  どうしの反応によるピレンの生成経路が活発になる。言い換えれば、温度によって PAH の主要な生成経路が異なる。

#### 参考文献

- [1] B. Shukla, K. Tsuchiya, M. Koshi, Novel Products from  $C_6H_5 + C_6H_6/C_6H_5$  Reactions, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 5284-5293.
- [2] B. Shukla, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of Methyl Radicals in the Growth of PAHs, *American Society for Mass Spectrometry* 21 (2010) 534-544.
- [3] E. Georganta, R. K. Rahman, A. Raj, S. Sinha, Growth of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by methyl radicals: Pyrene formation from phenanthrene, *Combustion and Flame* 185 (2017) 129-141.
- [4] N. Hansen, M. Schenk, K. Moshhammer, K. K. Hoinghaus, Investigating repetitive reaction pathways for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion processes, *Combustion and Flame* 180 (2017) 250-261.
- [5] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 2362-2369.
- [6] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2427-2437.
- [7] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, In Situ Direct Sampling Mass Spectrometric Study on Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toluene Pyrolysis, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 8308-8324.
- [8] B. Shukla, M. Koshi, Comparative study on the growth mechanisms of PAHs, *Combustion and Flame*, 158 (2011) 369-375.

- [9] Y. Fujiwara, Soot Formation Fundamentals, Advanced Combustion Science, Springer-Verlag. (1993) 161-168.
- [10] C. A. Schuetz, M. Frenklach, Nucleation of soot: Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization, Proc. Combust. Inst. 29 (2002) 2307-2314.
- [11] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, Proc. Combust. Inst. 23 (1991) 1559-1566.
- [12] M. Frenklach, H. Wang, Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation, Soot Formation in Combustion, Springer-Verlag, (1994) 165-192.
- [13] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C<sub>2</sub> Hydrocarbons, Combustion and Flame, 121 (2000) 122-136.
- [14] H. Richter, J. B. Howard, Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2038-2055.
- [15] L. V. Moskaleva, M. C. Lin, Unimolecular Isomerization/Decomposition of Cyclopentadienyl and Related Bimolecular Reverse Process: *Ab Initio* MO/Statistical Theory Study, J. Comput. Chem., 21 (2000) 415-425.
- [16] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames, Combust. Sci. Technol. 116-117 (1996) 211-287.
- [17] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitz, S. M. Senkan, Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> cyclopentadienyl moiety, Proc. Combust. Inst. 26 (1996) 685-692.
- [18] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, W. Tsang, Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Propane Flame, Combust. Sci. Technol. 128 (1997) 295-342.
- [19] N. A. Slavinskaya, P. Frank, A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames, Combustion and Flame, 156 (2009) 1705-1722.

- [20] M. B. Colket, D. J. Seery, Reaction mechanisms for toluene pyrolysis, *Proc. Combust. Inst.* 25 (1994) 883-891.
- [21] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. E. Lutz, A. M. Vincitore, S. M. Senkan, Chemical kinetic modeling of a methane opposed-flow diffusion flame and comparison to experiments, *Proc. Combust. Inst.* 27 (1998) 605-613.
- [22] V. Detilleux, J. Vandooren, Experimental and Kinetic Modeling Evidences of a  $C_7H_6$  Pathway in a Rich Toluene Flame, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 10913-10922.
- [23] L. Zhang, J. Cai, T. Zhang, F. Qi, Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure, *Combustion and Flame*, 157 (2010) 1686-1697.

## 第7章 総括

### 7.1 本研究の意義

炭化水素燃料の燃焼場から排出される PM は、人体に悪影響を及ぼす大気環境汚染物質である。PM 排出の点から問題とされてきたディーゼル機関では燃焼温度が高温であることから、高温領域を対象とした PM 生成の研究が行われてきた。しかし、ディーゼル噴霧燃焼では着火直後の低温領域で Soot 前駆物質の PAH が生成され、高温領域で PAH が Soot へと成長する。したがって、Soot の生成過程を詳細に把握するためには低温領域における PAH の挙動や Soot 生成についても明らかにする必要がある。

また、ディーゼル噴霧燃焼では噴霧火炎内の位置によって酸素濃度が異なるため、酸素濃度が Soot 生成量や生成機構に及ぼす影響を解明する必要がある。PM 生成機構の解明には、高温領域だけでなく低温領域における Soot 生成機構を明らかにする必要があるが、低温領域を対象とした研究は少なく、低温領域での炭化水素燃料の熱分解や Soot 生成量に及ぼす酸素濃度の影響についてはほとんど解明されていない。

PAH は様々な反応経路によって多環化が進行し Soot 核へと遷移する。PAH の重合が進行して Soot 核へと成長することから、Soot の生成には PAH の存在が必ず必要であり、PAH が Soot 前駆物質であることは明らかである。しかし、どのような PAH が Soot 生成に大きく寄与しているかという問題の詳細は未だ不明であり、PAH 生成過程の詳細は明らかにされていない。PAH は Soot の前駆物質であることから、Soot の生成過程を明らかにするためには高温領域だけでなく低温領域における PAH 生成過程に及ぼす酸素濃度の影響を解明することが重要である。

ベンゼンは熱分解によって広義の Soot 前駆物質であるアセチレンを多量に生じるだけでなく、ベンゼン自体が PAH の核となると考えられる。このことから、Soot 生成過程においてベンゼンの熱分解と熱分解後の PAH の重合過程が重要である。既往の研究を精査した結果、熱分解については既往の研究で基本的な事項が明らかにされているため、熱分解後の PAH の重合過程の解明がこれからの研究として重要である。

本研究では、ベンゼンから PAH へと多環化が進行する過程に研究の焦点を当てることとした。そして Soot 生成過程に及ぼす酸素濃度と温度の影響を明らかにするため、低温領域でのベンゼン-酸素-窒素混合物中の PAH 生成量や生成過程を解明することを

本研究の主要な目的とした。本研究では、反応流動管実験装置を用いて雰囲気温度と酸素濃度を独立して制御し、1,400 K以下の低温において、無酸素条件 ( $\phi = \infty$ ) および酸素付加条件 ( $\phi = 6.2, 2.8, 1.8, 1.4$ ) でベンゼンの熱分解を行い、PAH および PM の質量濃度の測定を行った。また、PAH 生成の反応経路や各素反応への温度および濃度の寄与を明らかにするため、CHEMKIN を用いた素反応に基づく数値解析も行った。そして反応流動管を用いた実験結果と CHEMKIN を用いた数値解析結果から、低温領域での PAH の生成経路を明らかにした。得られた研究成果を結論として以下にまとめる。

## 7.2 結論

### 7.2.1 滞留時間と反応の進行

ベンゼンを含む混合気の熱分解および酸化の反応は、加熱炉内の滞留時間によって変化する。そこで滞留時間による化学反応への影響を調べるため、反応流動管を用いた実験と簡単な反応モデルおよび CHEMKIN による数値解析によって最終ベンゼン濃度に対する滞留時間の影響を調べた。また、実験によって得られたベンゼンおよび PM の質量濃度の結果を用い、簡単な反応モデルを構築してベンゼンの熱分解の進行度を推定した。

実験および CHEMKIN による数値計算の結果、ベンゼン-窒素混合気の熱分解は加熱温度 1,073 K ではほとんど生じなかった。そして、加熱温度の上昇に伴いベンゼンの質量濃度が減少した。つまり、加熱温度が上昇すると無酸素条件でもベンゼンの熱分解が生じるようになる。またベンゼン-窒素混合気に酸素を付加した場合、酸素濃度の増加に伴いベンゼンの質量濃度は減少する。この結果から、熱分解と酸化によるベンゼンの消費は、ベンゼンの絶対濃度ではなく酸素基準の当量比が支配的であることが明らかになった。

実験によって得られたベンゼンおよび PM の質量濃度から、簡単な反応モデルによって平衡状態 ( $\infty$  sec) のベンゼンおよび PM の質量濃度を推定した。その結果、滞留時間 2 sec におけるベンゼンおよび PM の質量濃度は、平衡状態の約 80%であると推定された。つまり、反応時間 2 sec の時点では完全な平衡状態にはなっていないが、ベ

ンゼンの熱分解は十分に進行し、PM の生成まで反応が十分に進行している。この結果から、大気圧下において滞留時間 2 sec で反応した混合気は準平衡状態にあることが明らかになった。またこのことは数値計算によるシミュレーション結果からも妥当であることが明らかになった。

### 7.2.2 ベンゼンの熱分解および PM 生成に及ぼす温度および酸素の影響

無酸素条件 ( $\phi = \infty$ ) におけるベンゼンの熱分解では、1,073 K の温度でベンゼンが約 90 % 残存するが 1,338 K の温度では残存量が約 22 % であった。この結果は、温度の上昇に伴いベンゼンの熱分解が進行することを示している。酸素を付加した場合、酸素濃度の増加に伴ってベンゼンの質量濃度は低下する。これは、無酸素条件ではベンゼンが熱分解反応とその逆反応によって平衡状態となるが、酸素付加条件ではベンゼンの熱分解成分が酸素によって消費されることで逆反応が生じにくくなり、無酸素条件よりもベンゼンの残存量が少ない状態で平衡となるためである。

ベンゼンの熱分解および反応によって消費したベンゼン中の炭素がどの程度 Soot に変換されたか変換率を求めたところ、1,300 K 付近の温度領域では、無酸素条件で消費したベンゼン中の炭素の 37 % が PM に変化し、63 % が気相の HC や PAH に変化した。この結果から、無酸素条件ではベンゼンは熱分解するが Soot にならない炭素が多く存在することが明らかになった。酸素を付加した場合、酸素濃度の増加に伴って PM への変換率は低下し、PM へ変換される量は 1 割以下となる。酸素付加条件 ( $\phi = 2.8$ ) では、消費したベンゼン中の炭素は 6 % が PM に、94 % が気相の HC、PAH、CO、CO<sub>2</sub> に変化した。

低温領域では、酸素を含まないベンゼン-窒素混合気から少量の PM が生成される。PM が生成され始める温度は 1,173 K 以上の温度であり、拡散火炎における一般的な Soot 生成領域の温度よりも低い温度で PM が生成された。この低温条件下で生成された PM の主な組成は低沸点の SOF である。温度の上昇に伴い、酸素を含まないベンゼン-窒素混合気から大量の PM が生成される。高温条件下で生成された PM は低沸点の SOF が少ない PM である。このようにベンゼンの熱分解および反応によって生成された PM の質量濃度を測定した結果、生成された PM の質量濃度は温度に依存している



ことが明らかになった。

酸素の付加により、1,173 K 以下の温度領域では PM の質量濃度が増加する。一方 1,300 K 以上の温度領域では酸素の付加によって PM の質量濃度が減少する。これらの結果から、低温領域における PM 生成は高温領域と異なっていることが明らかになった。なお、この境界の温度は約 1,280 K である。

$\varphi = \infty$  および 6.2 の条件において、PM の質量濃度が一度減少する現象、すなわち 1,280 K の温度付近に現れる PM 濃度の谷が存在することが明らかになった。この温度よりも高い温度領域では、大量の PM が生成される。酸素濃度の増加に伴い PM 濃度の谷は減少し、 $\varphi = 2.8$  および 1.8 の条件下では PM 質量濃度の谷は存在しなくなる。

### 7.2.3 ベンゼンの熱分解に伴う PAH 生成に及ぼす温度および酸素の影響

PAH の質量濃度をガスクロマトグラフィによって測定し、単環芳香族から PAH への成長プロセスに及ぼす温度および酸素の影響を調べ、成長プロセスの酸素依存性を検討した。GC-FID によって得られたクロマトグラムの結果から、無酸素条件のベンゼンの熱分解では、温度の上昇に伴い分子量の大きな PAH が生成されやすくなることが明らかになった。酸素の付加によりフェナントレンよりも分子量の大きな PAH が減少するが、フェナントレンよりも分子量の小さな PAH が増加する。この結果から、無酸素条件では生じなかった PAH が、酸素の付加によって新たに生成されていることが明らかになった。

無酸素条件で生成される PAH では、ビフェニルの質量濃度がナフタレンの質量濃度よりも高い。混合気中に残存している全ての 2 環の PAH のうち、ビフェニルの割合は約 40 % である。一方酸素付加条件 ( $\varphi = 2.8$ ) で生成される PAH では、ナフタレンの質量濃度がビフェニルの質量濃度よりも高い。混合気中に残存している全ての 2 環の PAH のうち、ナフタレンの割合は約 90 % である。このように、酸素の有無によって残存するビフェニルとナフタレンの相対濃度は変化する。無酸素条件ではビフェニルの質量濃度がナフタレンより高いが、酸素付加によりナフタレンの質量濃度の方がビフェニルより高くなるという逆転現象が起きる。これは酸素の有無により主要な反応経路が替わることを示している。

熱分解によって消費したベンゼン中の炭素が PAH に変換されて残存している割合は、温度の上昇に伴って 20 % から 2 % 程度まで低下する。一方、消費したベンゼン中の炭素が Soot に変換される割合は温度の上昇に伴って増加する。これらの結果から、温度の上昇に伴って PAH の多環化が進行し、消費したベンゼン中の炭素が PAH から Soot へ変換されていることは明らかである。

5 種類の既存の気相反応モデルを用いて CHEMKIN による数値計算を行った結果、「Primary Reference Fuels + PAH model」と「KAUST PAH model 2」は酸素の有無によるナフタレンとビフェニルの濃度の逆転現象を再現していて、実験結果と傾向が一致した。また数値計算によって得られた、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フェナントレン、ピレンのモル濃度の結果を実験結果と比較すると、絶対値に差はあったが、温度変化に対するベンゼンおよび PAH 濃度の傾向は一致した。

KAUST PAH model 2 を用いた数値計算の結果、無酸素条件で生成される 2 環 PAH のビフェニルのモル濃度は滞留時間（反応経過時間）0.5 sec で最終値に近づくが、2 環 PAH のナフタレン、3 環 PAH のフェナントレン、4 環 PAH のピレンは滞留時間 2 sec で最終値に近づく。一方酸素付加条件の場合、生成される 2 環、3 環、4 環の PAH のモル濃度は滞留時間 0.5 sec で最終値に近づく。これらの結果は、ベンゼン-窒素混合気に酸素を付加することで、ベンゼンの消費と PAH の多環化が急速に進行することを示している。

前述したように、反応流動管を用いた実験と簡単な反応モデルおよび CHEMKIN による数値計算によってベンゼンの熱分解の進行度を推定した結果、2 sec 以上の滞留時間で反応した混合気は最終値に近い準平衡状態であった。KAUST PAH model 2 による滞留時間（反応経過時間）を変化させた数値計算により、代表的な PAH（ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン）のモル濃度についても、2 sec 以上の滞留時間であれば最終値に近い値となることが明らかになった。したがって、ガスクロマトグラフィによって測定した PAH の解析結果は、反応後の平衡状態の PAH に近い解析結果であると推定できた。

#### 7.2.4 PAH 生成経路の温度および酸素付加による変化

ガスクロマトグラフィを用いた PAH の質量濃度の測定により、1 環から 2 環へ PAH が多環化する初期段階の主要な反応経路が酸素の有無によって異なる結果が得られた。そこで、KAUST PAH model 2 を用いて数値解析を行い、各素反応の化学反応速度と濃度から各化学種の生成率を計算した。そして、数値計算によって得られた生成率の結果から、生成経路図を作成して代表的な PAH の生成経路を明らかにし、PAH の生成に及ぼす温度および酸素の影響を調べた。

KAUST PAH model 2 を用いて無酸素条件および酸素付加条件の数値計算を行った結果、酸素の付加によってベンゼンの熱分解過程が変化することが明らかになった。酸素付加条件ではベンゼンの酸化反応が最初に進行し、その後熱分解によって炭素数の少ない炭化水素へと分解される。

反応の初期段階（ベンゼンの消費率がピークを示したのち、消費率が鈍化するまで）では、燃料のベンゼンが消費され 2 環 PAH が生成され始める。そして、反応の後期段階（初期段階以降でベンゼンが初期濃度に対して 80 %消費されるまで）では、3 環や 4 環の PAH の生成が進行していた。これらの結果から、反応の初期段階と後期段階で PAH を生成する主要な反応が異なることが明らかになった。

KAUST PAH model 2 を用いた数値計算の結果、無酸素条件ではビフェニルの生成率がナフタレンの生成率よりも高いが、酸素付加条件ではナフタレンの生成率がビフェニルの生成率よりも高くなることが明らかになった。数値計算によって得られた生成率の結果は、反応流動管を用いた実験結果とよく対応していた。

無酸素条件では、ベンゼンへのフェニルラジカルの付加反応によって 2 環のビフェニルを生成し、ビフェニルへのアセチレン付加反応により PAH の多環化が進行する経路が PAH の主要な生成経路である。一方酸素付加条件では、2 環、3 環と徐々に多環化する経路ではなく、シクロペンタジエニルラジカル ( $C_5H_5$ ) やベンジルラジカル ( $C_6H_5CH_2$ ) を経て 4 環のピレンへと直接多環化する経路が PAH の主要な生成経路である。さらに、温度の上昇に伴って  $C_9H_8$  や  $C_9H_7$ （インデンおよびインデンから H が引き抜かれたラジカル）の生成率が増加し、 $C_9H_7$  どうしの反応によるピレンの生成経路が活発になることから、温度の変化によっても PAH の主要な生成経路が異なること

が明らかになった。これはベンゼンから一度芳香族でない5員環が生成された後、4環のPAHであるピレンに成長していく経路であり、単純なPAHの多環化経路でないところが重要である。

ナフタレンの生成率は大きくかつ濃度も高いが、ナフタレンから多環のPAHへの進行はビフェニルの場合より遅いこと、言い換えればビフェニルを起点とするPAHの多環化がナフタレンの場合より顕著であることが反応経路の解析で明らかになった。

#### 7.2.5 PAHの多環化経路とSoot生成

Soot生成の観点からPAHの成長を考察すると、PAHが多環化してピレンが生成されるまでの経路が重要であり、ピレンより大きな分子量のPAHからSootが生成される状況については、本研究での実験や数値計算では解明することができなかった。しかし、ピレンがSoot生成の前駆物質としての最終形態に近い物質であることは推定できた。ベンゼンからピレンまでの多環化の経路をまとめると、以下の3経路に大別することができる。実験および数値計算により明らかになったそれぞれの経路に対する温度や酸素濃度の影響は前述した通りである。

- (a) ベンゼン→ビフェニル→ピレン
- (b) ベンゼン→ナフタレン→ピレン
- (c) ベンゼン→5員環→インデン→ピレン

本論文での数値解析では、無酸素条件でのビフェニルを起点とする多環化経路(a)と、これに加えて酸素付加条件での4環のピレンへのインデンを経由する直接多環化の経路(c)が、PAHを経由するSootの生成経路として重要であることを示すことができた。また、経路(b)は酸素付加条件かつ高温の場合に反応後期段階で出現するが、経路(c)ほど顕著でなかった。

### 7.3 今後の課題

第4章に示したようにPMの質量濃度を測定した結果、 $\varphi = \infty$ および $\varphi = 6.2$ 条件において、約1,280 Kの温度付近(領域(B)と(C)の間)にPMの質量濃度の谷が存在した。このPM濃度の谷の存在は、Sootの狭義の前駆物質である4環のピレンが二量体や三量体を形成してからSootへと遷移している可能性を示している。しかし、本研究ではこのような二量体や三量体については測定しておらず、実際にどの程度生成されているかは不明である。したがって、低温領域におけるSoot生成の全てのメカニズムを解明するためには、Sootの狭義の前駆物質(PAHの二量体や三量体)を測定する必要がある。

KAUST PAH model 2を用いた数値計算の結果、酸素付加条件では5員環( $C_5H_5$ :シクロペンタジエニルラジカル)やインデン( $C_9H_8$ )を経由して4環のピレンへと直接多環化する経路(反応経路(c))がPAHの主要な生成経路であることが明らかになった。しかし、本研究の実験では5員環やインデンを測定しておらず、反応流動管内にどの程度存在しているかは不明である。したがって、KAUST PAH model 2によって得られた数値計算結果の妥当性を示すためには、反応流動管を用いた実験で5員環やインデンを検出し、それぞれの質量濃度の測定を行う必要がある。

本研究では実験結果をよく再現しているKAUST PAH model 2を用い、生成率および反応経路の数値解析を行うことで主要な反応経路の検討を行った。しかし、他の化学反応モデルを用いた場合の生成率および反応経路の数値解析は行っていない(PAHの濃度計算については5種類の化学反応モデルを用いて計算を行っている)。反応経路(a)と(b)および(c)はKAUST PAH model 2に依存した結果であり、他の化学反応モデルを用いた場合についてもこれらの反応経路がPAHの主要な生成経路であるかは不明である。そのため、他の化学反応モデル、たとえばModel-C (PRF + PAH model)のように多くの素反応を含む詳細な反応モデルを用いて同様の数値計算を行い、本研究の数値計算と比較することで、PAH生成の反応経路や各素反応への温度および濃度の寄与をより明確にすることができる。

本研究では、単環の芳香族炭化水素がPAHへと多環化する過程に研究の焦点を当て、低温領域でのベンゼン-酸素-窒素混合物中のPAH生成量や生成過程に及ぼす酸素濃度

と温度の影響を明らかにした。Soot の生成過程を詳細に把握するためには、PAH 生成の起点となる単環の芳香族炭化水素の生成に及ぼす酸素濃度および温度の影響を明らかにすることが重要である。例えば、ドデカンのようにベンゼンよりも炭素数の多い鎖状の炭化水素が低温で熱分解する場合、単環の芳香族炭化水素を生成した後 PAH へと成長するのか、あるいは単環の芳香族炭化水素を生成せずに他の反応経路によって PAH へと成長するのか詳細は不明である。そこで今後は鎖状の炭化水素燃料に着目し、低温領域での鎖状の炭化水素の熱分解に及ぼす温度および酸素濃度の影響を明らかにして、Soot 生成過程の更なる解明を行うことが必要である。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教官として終始ご指導ご鞭撻いただいた、東京電機大学大学院先端科学技術研究科機械システム工学専攻の小林佳弘准教授に深く感謝し、御礼を申し上げます。

新井雅隆群馬大学名誉教授・東京電機大学研究員・上海交通大学客員教授には、数々の貴重なご助言をいただくと共に、終始別格のご教示を頂きました。また、学位請求論文審査の際も、副査として懇切丁寧なご指導を賜りました。心より深く御礼申し上げます。

また、東京電機大学大学院先端科学技術研究科機械システム工学専攻の山田裕之教授、齋藤博之教授、物質生命理工学専攻の小林大祐准教授には、学位請求論文審査の際、副査として御校閲と多くの貴重なご助言を頂きました。深く感謝致します。

東京電機大学の吉田亮名誉教授には、私が学部および修士課程の頃、厳しくもやさしいご指導をしていただきました。そして、博士課程においても、研究への多くのご助言をして頂き、大変お世話になりました。心よりお礼を申し上げます。また、東京電機大学の鈴木仁治講師および酒井孝之講師には、日々の研究を進めるにあたって、多くの有益なご助言を頂きました。ここに御礼を申し上げます。

本研究を行うにあたり、東京電機大学工学部機械工学科の内燃機関研究室の学生諸氏に多大なご協力を頂きました。特に、北原鷹大氏（現：株式会社堀場製作所）、レーチュンハウ氏（現：東京電機大学大学院修士課程一年）、黒田泰志氏（現：東京電機大学工学部4年）には、実験データの取得にご協力頂いたことに感謝申し上げます。

最後に、博士後期課程への進学という私の希望を叶え、暖かく見守って下さった両親に感謝致します。

2020年 3月 東京電機大学大学院

先端科学技術研究科 機械システム工学専攻 博士後期課程

柏 昂希

## 公表論文

### 公表論文

1. Koki Kashiwa, Masataka Arai, Yoshihiro Kobayashi, Oxygen Effect on PAH and PM Formation in Low Temperature Benzene Pyrolysis, Fuel 262 (2020) 116429.
2. Masataka Arai, Koki Kashiwa, Takahiro Kitahara, Yoshihiro Kobayashi, Flow reactor measurement of PAHs and PM formed from low temperature benzene pyrolysis with and without oxygen, Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications 2 (2018) 1-14.
3. Koki Kashiwa, Takahiro Kitahara, Masataka Arai, Yoshihiro Kobayashi, Benzene pyrolysis and PM formation study using a flow reactor, Fuel 230 (2018) 185-193.

### 国際会議

1. Koki Kashiwa, Masataka Arai, Yoshihiro Kobayashi, Study on PAHs and PM formed by benzene pyrolysis, 2019 JSAE/SAE International Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting, 20199329.
2. Koki Kashiwa, Masataka Arai, Yoshihiro Kobayashi, Oxygen Effect on PAH Formation in Low temperature Benzene Pyrolysis, 12th Asia-Pacific Conference on Combustion 2019, 1222.
3. Koki Kashiwa, Takahiro Kitahara, Masataka Arai, Yoshihiro Kobayashi, Flow Reactor Study on Benzene Pyrolysis and Oxidation, 11th Asia-Pacific Conference on Combustion 2017, P073.

### 国内発表

1. 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆, 反応流動管を用いたベンゼンの熱分解と PM の生成についての研究-第 2 報-, 第 56 回燃焼シンポジウム講演論文集 2018, C215.
2. 相澤翼, 北原鷹大, 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆, ベンゼンの熱分解における PAH および PM の生成についての反応流動管を用いた研究, 2017 年度 自動車技術会 関



東支部 学術研究講演会, H1-3, 051.

3. 北原鷹大, 相澤翼, 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆, 反応流動管を用いたベンゼンの熱分解と PM の生成についての研究, 第 55 回燃焼シンポジウム講演論文集 2017, B115.
4. 北原鷹大, 柏昂希, 小林佳弘, 新井雅隆, 反応流動管を用いたベンゼンの熱分解と Soot の生成についての研究, 2017 年度 日本機械学会 年次大会 講演論文集, G0600305.

#### 受賞歴

1. 2019 年 JSAE/SAE International Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting, The Best Paper Award.